

# ULRICH SCHÖLLKOPF\*), GERHARD J. LEHMANN, JOACHIM PAUST und HANNS-DIETMAR HÄRTL

$\alpha$ -Eliminierungen bei alkalimetallorganischen Verbindungen, IV<sup>1)</sup>

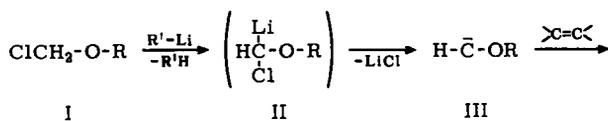
## Synthese von Phenylmercaptocyclopropanen aus Phenylmercaptocarben und Olefinen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 20. November 1963)

Die Umsetzung von Chlormethylphenylsulfid mit Kalium-tert.-butanolat oder n-Butyllithium in Gegenwart von Olefinen führt zu Phenylmercaptocyclopropanen. Die Synthese verläuft *cis*-stereospezifisch. Bei *cis*-disubstituierten Olefinen entstehen vorwiegend die Addukte mit der *endo*-Konfiguration. Als Zwischenstufe wird Phenylmercaptocarben angenommen, das durch  $\alpha$ -Eliminierung von Kaliumchlorid bzw. Lithiumchlorid aus Kalium- bzw. Lithiumchlormethylphenylsulfid entsteht. Ein Versuch, Tolan in 3-Phenylmercapto-1.2-diphenyl-cyclopropen-(1) überzuführen, schlug fehl; offenbar ist Phenylmercaptocarben nicht zur Addition an die C $\equiv$ C-Dreifachbindung befähigt.

Die Umsetzung von Chlormethylaryl- bzw. -alkyläthern (I) mit lithiumorganischen Reagentien in Gegenwart von Olefinen bietet einen Zugang zu Aroxy- oder Alkoxy-cyclopropanen (IV), die sonst nicht oder nur umständlich darstellbar sind<sup>1,2)</sup>. Wir nehmen an, daß bei diesen Reaktionen über die Stufe der (nicht isolierten) Lithiumchlormethyläther II intermediär Carbene III entstehen, die sich elektrophil an die olefinische Doppelbindung addieren.



IV

R = Aryl oder Alkyl

R' = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> bzw. tert.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

An diese Versuche anknüpfend, haben wir das Verhalten von Chlormethylaryl- bzw. -alkylsulfiden gegenüber starken Basen studiert. Die vorliegende Arbeit behandelt die Synthese von Phenylmercaptocyclopropanen (VII)<sup>3,4)</sup> aus Chlormethylphenylsulfid (V), Kalium-tert.-butanolat bzw. n-Butyllithium und Olefinen. Eine

\*) Neue Anschrift: Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

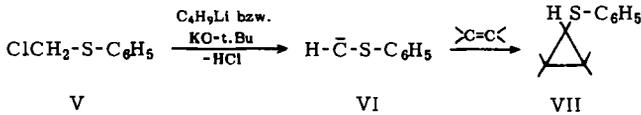
1) III. Mittel.: U. SCHÖLLKOPF und W. PITTEROFF, Chem. Ber. 97, 636 [1964].

2) U. SCHÖLLKOPF, A. LERCH und J. PAUST, Chem. Ber. 96, 2266 [1963].

3) Kurzmitteil.: U. SCHÖLLKOPF und G. J. LEHMANN, Tetrahedron Letters [London] 1962, 165.

4) Vgl. auch U. SCHÖLLKOPF, Chem. Engng. News 41, Nr. 31, S. 42 [1963].

Reihe von Beobachtungen rechtfertigt die Annahme, daß sich die Cyclopropan-Verbindungen über das Phenylmercaptocarben (VI) als Zwischenstufe bilden.



#### A. SYNTHESE DER PHENYLMERCAPTOCYCLOPROPANE

Bei den Chlormethyläthern I gelingt die  $\alpha$ -Eliminierung praktisch nur mit lithiorganischen Reagentien. Schwächere Basen, wie etwa Kalium-tert.-butanolat, wirken hier nicht metallierend, sondern substituierend. Die Metallierung des Chlormethylphenylsulfids (V) müßte demgegenüber auch mit schwächeren Basen möglich sein, und zwar aus folgenden Gründen. Einmal sollten die Chlormethylprotonen von V acider sein als die von I, weil ein Schwefelatom wegen seiner Fähigkeit zur d-Orbitalresonanz<sup>5)</sup> eine benachbarte negative Ladung nicht nur induktiv, sondern auch elektronomer zu stabilisieren vermag. Zum anderen dürfte — nach den Ergebnissen von H. BÖHME<sup>6)</sup> zu schließen — das Halogenatom in  $\alpha$ -Halogensulfiden weit weniger leicht nucleophil austauschbar sein als das in  $\alpha$ -Halogenäthern. Beide Faktoren sollten zusammenwirken und beim Chlormethylphenylsulfid die Metallierung vor der Substitution begünstigen.

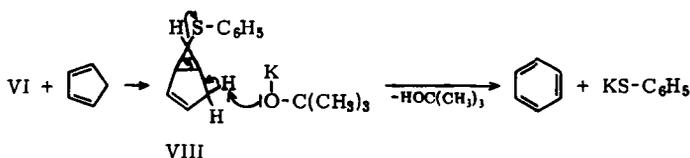
Diese Überlegungen werden durch das Experiment bestätigt. Bei V gelingt die Chlorwasserstoff-Eliminierung zum Carben nicht nur mit n-Butyllithium, sondern ebenso mit Kalium-tert.-butanolat. Führt man sie in Gegenwart von Olefinen aus, so entstehen in befriedigenden Ausbeuten Phenylmercaptocyclopropane (VII) (vgl. Tab.).

Einigermaßen systematische Versuche zur Verbesserung der Ausbeute haben wir nur bei Isobuten angestellt; hier erzielten wir die besten Ergebnisse, als wir zu einer Suspension von Kalium-tert.-butanolat (geringer Überschuß) in dem Olefin bei  $-15^\circ$  allmählich Chlormethylphenylsulfid (V) gaben und bei dieser Temperatur noch 5 Stdn. rührten. Beim Arbeiten mit n-Butyllithium hat es sich als zweckmäßig erwiesen, V in dem Olefin zu lösen und bei rund  $-15^\circ$  unter Rühren allmählich eine ätherische Lösung der Base einzutropfen. — Nicht umgesetztes V kann man beim Aufarbeiten durch kurzzeitiges Kochen mit verd. Natronlauge oder mit wäbr. Silbernitratlösung zerstören (vgl. S. 1536 und S. 1538).

Ein Versuch, die Reaktion auf Cyclopentadien anzuwenden, führte nicht zum Ziel. Statt des erwarteten Bicyclo-[0.1.3]-hexens-(2) (VIII) wurde Benzol und Formaldehyd-diphenylmercaptal gefunden. Vermutlich wird intermediär VIII gebildet, aber rasch von der Base in Allylstellung angegriffen, worauf, wie nachstehend formuliert, Zerfall zu Kaliumthiophenolat und Benzol folgt. Das Thiophenolat-Ion reagiert mit noch vorhandenem V zum Formaldehyd-diphenylmercaptal weiter.

<sup>5)</sup> G. CILENTO, Chem. Reviews 60, 147 [1960]; L. H. SLAUGH und E. BERGMAN, J. org. Chemistry 26, 3158 [1961]; J. F. ARENS, M. FRÖLING und A. FRÖLING, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 663 [1959].

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 248 [1941]. Chlormethyläthyläther solvolysiert in wäbr. Dioxan um mehr als 3 Zehnerpotenzen schneller als Chlormethyläthylsulfid. Bei der hier vorliegenden  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion dürften die Reaktivitätsunterschiede etwas kleiner sein.



## Phenylmercaptocyclopropane

Vers. Nr.	Olefin	Base	Temp. °C	Produkt	Ausb. % d. Th.
1	Isobuten	K-tert.-Butanolat	-14	1-Phenylmercapto-2.2-dimethylcyclopropan (XV)	~80
2	Isobuten	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	-20	1-Phenylmercapto-2.2-dimethylcyclopropan (XV)	~60
3	Cyclohexen	K-tert.-Butanolat	+25	<i>endo/exo</i> -7-Phenylmercaptonorcaran (XVIII bzw. XIX) (Isomerenverhältnis ~1.3:1)	~45
4	Cyclohexen	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	-12	<i>endo/exo</i> -7-Phenylmercaptonorcaran (Isomerenverhältnis ~2:1)	~19
5	<i>trans</i> -Buten-(2)	K-tert.-Butanolat	-13	<i>trans</i> -1.2-Dimethyl-3-phenylmercapto-cyclopropan (XXII)	~68
6	<i>cis</i> -Buten-(2)	K-tert.-Butanolat	-13	<i>endo/exo-cis</i> -1.2-Dimethyl-3-phenylmercapto-cyclopropan (XXIII bzw. XXIV) (Isomerenverhältnis ~7:1)	~60
7	Keten-diäthylacetal	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	-15	2.2-Diäthoxy-1-phenylmercapto-cyclopropan (XXV)	~80
8	<i>cis</i> -1.2-Bis-[phenylmercapto]-äthylen <sup>a)</sup>	K-tert.-Butanolat	0	<i>all-cis</i> -1.2.3-Tris-[phenylmercapto]-cyclopropan (XIV)	~13
9	Cyclohexadien-(1.3)	K-tert.-Butanolat	+25	<i>endo/exo</i> -7-Phenylmercaptonorcaran-(2) (XXVI bzw. XXVII) (Isomerenverhältnis 2.4:1)	~60

a) In Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.

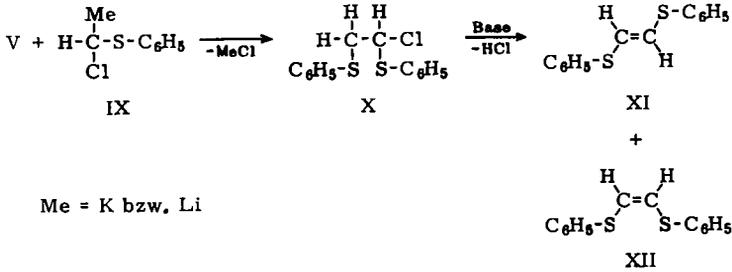
Als wichtigste Nebenprodukte erhielten wir bei allen Versuchen *trans*- und *cis*-1.2-Bis-[phenylmercapto]-äthylen (XI bzw. XII<sup>7)</sup>), und zwar mit n-Butyllithium als Base in größerem Ausmaße als mit Kalium-tert.-butanolat<sup>8)</sup>. Beim Versuch Nr. 4 mit Cyclohexen beispielsweise entstanden die beiden Isomeren immerhin zu rund 17%.

Für die Bildung dieser Produkte sind zwei Reaktionswege zu diskutieren, die beide von der primär entstehenden metallorganischen Verbindung IX ausgehen. IX könnte mit nicht umgesetztem V zu X reagieren, das in einer baseninduzierten  $\beta$ -Eliminierung XI und XII liefern würde.

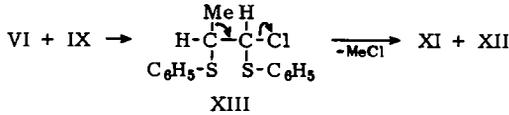
Denkbar wäre aber auch, daß IX ein Carben VI aufnähme, dabei in die neue metallorganische Verbindung XIII überginge, die dann rasch zu XI und XII zerfiel.

<sup>7)</sup> W. E. PARHAM und J. HEBERLING, J. Amer. chem. Soc. 77, 1175 [1955]; vgl. auch Anmerk. 29).

<sup>8)</sup> Gänzlich verschieden verhalten sich die beiden Basen gegenüber Chlormethylalkylsulfiden. Setzt man etwa Chlormethyldodecylsulfid bei -20° mit Butyllithium in Isobuten um, so erhält man hauptsächlich 1.2-Bis-[dodecylmercapto]-äthylen neben nur wenig 1-Dodecylmercapto-2.2-dimethyl-cyclopropan. Mit Kalium-tert.-butanolat hingegen bildet sich als Hauptprodukt die Cyclopropanverbindung, während das 1.2-Bis-[dodecylmercapto]-äthylen nicht nachgewiesen werden kann (N. RIEBER, unveröffentlicht).

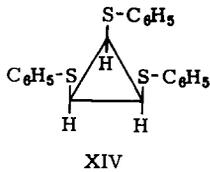


Me = K bzw. Li



Diese zweite Bildungsweise ist sogar die wahrscheinlichere; nur sie läßt verstehen, weshalb beim Übergang von Cyclohexen zu Isobuten oder Keten-diäthylacetal unter sonst gleichen Bedingungen die Ausbeute an Cyclopropan-Addukt ansteigt, die an Nebenprodukten aber zurückgeht. Je elektronreicher die Doppelbindung, umso rascher wird sich das Carben an das Olefin addieren, und umso weniger wird die Nebenreaktion ins Gewicht fallen.

Auf welchem Wege die beiden Nebenprodukte auch entstehen — sie beweisen auf jeden Fall das intermediäre Auftreten der alkalimetallorganischen Zwischenstufe IX

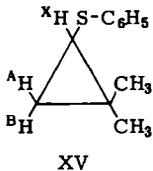


und lassen damit den Schluß zu, daß sich bei der Bildung des Carbens VI die Abspaltung des Protons und die Eliminierung des Chlorid-Ions nicht gleichzeitig vollziehen.

Läßt man V mit Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran ohne Zugabe eines Olefins reagieren, so kann man als Reaktionsprodukte dünnschichtchromatographisch neben XI und XII noch Formaldehyd-diphenylmercaptal, Thiophenol sowie *all-cis*-1.2.3-Tris-[phenylmercapto]-cyclopropan (XIV) nachweisen. Wie ein Vergleichsversuch ergab, entsteht XIV durch Anlagerung von VI an XII (vgl. Tab., Vers. Nr. 8).

#### B. KONSTITUTIONS- UND KONFIGURATIONSBEWIS DER PHENYLMERCAPTOCYCLOPROPANE

Das mit Isobuten entstandene 1-Phenylmercapto-2.2-dimethyl-cyclopropan (XV) vom Sdp.<sub>14</sub> 112–114° wurde mit Raney-Nickel zum bekannten 1.1-Dimethyl-cyclopropan entschweifelt.



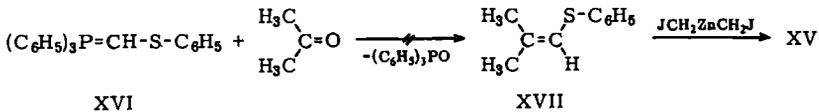
Seine Konstitution folgt bereits aus seinem NMR-Spektrum<sup>9)</sup>. Die drei Cyclopropylprotonen bilden ein ABX-System, aus dessen Linien sich die folgenden Parameter entnehmen bzw. errechnen lassen<sup>10)</sup>:  $\Delta\nu_X$  114,  $\Delta\nu_A$  54.5 und  $\Delta\nu_B$  28.7 Hz,  $|J_{AB}| = 5.0$ ,  $|J_{AX}| = 8.2$  und  $|J_{BX}| = 4.8$  Hz.

<sup>9)</sup> Die Spektren wurden mit einem 60 MHz-Gerät (A-60) der Firma Varian Associates, Palo Alto, Calif., aufgenommen. Die Resonanzfrequenzen ( $\Delta\nu$ ) beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Herrn Dr. A. MANNSCHRECK danken wir für die Aufnahmen.

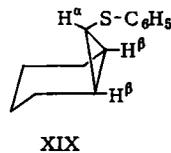
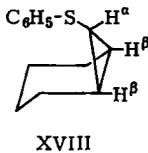
<sup>10)</sup> Analysiert nach J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, S. 132, McGraw-Hill Book Comp., New York 1959.

Für die Cyclopropanstruktur beweisend ist die auffallend hohe Resonanzfeldstärke der Methylenprotonen<sup>11)</sup> sowie die vergleichsweise kleine Kopplungskonstante  $|J_{AB}| = 5.0 \text{ Hz}$  der beiden geminalen Wasserstoffatome<sup>11,12)</sup>.

Ein Versuch, XV unabhängig zu synthetisieren, schlug fehl. Wir wollten Triphenylphosphinphenylmercaptomethylen (XVI) mit Aceton zu 2-Phenylmercapto-1,1-dimethyl-äthylen (XVII) kondensieren und dieses nach G. WITTIG<sup>13)</sup> oder nach H. E. SIMMONS<sup>14)</sup> in den Dreiring überführen. Die Synthese scheiterte jedoch daran, daß XVI sich nicht an die Carbonylgruppe addierte, sondern dem Keton ein Proton entzog und in das Triphenylphenylmercaptomethylphosphonium-Ion überging.



Der Strukturbeweis für *endo*- und *exo*-7-Phenylmercapto-norcaran (XVIII und XIX), die durch präparative Gaschromatographie oder durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxyd trennbar sind, gründet sich gleichfalls auf die reduktive Entschwefelung. Das dabei entstehende Norcaran konnte durch Vergleich seines IR-Spektrums mit dem eines authent. Präparates identifiziert werden.



Auch hier stehen die NMR-Spektren im Einklang mit der angenommenen Struktur. In beiden Fällen führen die Dreiring-Protonen zu einem Resonanzsystem, das zwischen  $A_2B$  und  $A_2X$  steht. Mit einiger Sicherheit lassen sich die Kopplungskonstanten  $J_{\alpha\beta}$  für das bevorzugt entstehende Isomere zu 8,5, für das andere zu 5 Hz angeben, was mit den bei XV gefundenen entsprechenden Konstanten annähernd übereinstimmt. Da nach aller Erfahrung<sup>11,15)</sup> und nach der Theorie<sup>16)</sup> bei Cyclopropanringen die Kopplung *cis*-ständiger Wasserstoffe intensiver ist als die *trans*-ständiger,

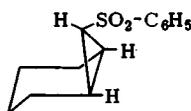
- 11) J. D. GRAHAM und M. T. ROGERS, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2249 [1962]; K. B. WIBERG und B. J. NIST, ebenda **85**, 2788 [1963]; D. J. PATAL, M. E. H. HOWDEN und J. D. ROBERTS, ebenda **85**, 3218 [1963], dort frühere Literatur. Vgl. auch l. c.<sup>1,2)</sup>.
- 12) Dem Betrage nach entspricht die Kopplungskonstante der geminalen Protonen etwa einem Winkel von  $117^\circ$  (vgl. H. S. GUTOWSKY, M. KARPLUS und D. M. GRANT, J. chem. Physics **31**, 1278 [1959]), was in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur für Cyclopropane angegebenen H—C—H-Bindungswinkeln steht (vgl. J. P. FRIEND und B. P. DAILY, J. chem. Physics **29**, 577 [1958]; E. GOLDISH, J. chem. Educat. **36**, 408 [1959]).
- 13) G. WITTIG und K. SCHWARZENBACH, Liebigs Ann. Chem. **650**, 1 [1961]; G. WITTIG und F. WINGLER, ebenda **656**, 18 [1962].
- 14) H. E. SIMMONS und R. D. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4256 [1959].
- 15) H. M. HUTTON und T. SCHAEFFER, Canad. J. Chem. **40**, 875 [1962]; G. L. CLOSS, R. A. MOSS und J. J. COYLE, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4985 [1962].
- 16) M. KARPLUS, J. chem. Physics **30**, 13 [1959]; vgl. auch J. T. GRAHAM und M. T. ROGERS, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2249 [1962].

läßt sich aus den Spektren der überraschende Schluß ziehen, daß das (thermodynamisch ungünstigere<sup>17)</sup>) *endo*-Isomere (XVIII) bevorzugt gebildet wird<sup>18)</sup>.

Diese Zuordnung konnte durch folgende Versuche gestützt werden. Beide Addukte wurden mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig oxydiert, wobei man aus dem in größerer Ausbeute entstandenen Isomeren ein Sulfon mit Schmp. 77°, aus dem anderen mit Schmp. 63° erhielt. Beim Äquilibrieren mit Kalium-tert.-butanolat in siedendem tert.-Butanol ging das höherschmelzende Sulfon so gut wie vollständig<sup>19)</sup> in das niedriger-schmelzende über, das sich seinerseits unter diesen Bedingungen nicht veränderte. Da von den beiden konfigurationsisomeren Sulfonen XX sicherlich thermodynamisch instabiler ist als XXI und da sich bei der Oxydation der Thioäther die Konfiguration nicht ändert, steht das Ergebnis der Äquilibrierungsversuche mit der spektroskopisch getroffenen Zuordnung im Einklang.

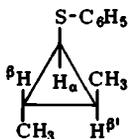


XX

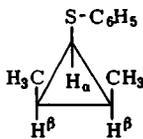


XXI

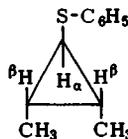
Wie die Abfangversuche mit *trans*- und *cis*-Buten-(2) ergaben, addiert sich VI *cis*-stereospezifisch. Mit dem *trans*-Olefin entstand ausschließlich *trans*-1.2-Dimethyl-3-phenylmercapto-cyclopropan (XXII), mit dem *cis*-Olefin ein Gemisch der *endo*- und *exo-cis*-Verbindungen XXIII und XXIV.



XXII



XXIII



XXIV

Daß sich in XXII die beiden Methylene in *trans*-Stellung befinden, ergibt sich aus seinem NMR-Spektrum. Die drei Cyclopropan-Protonen führen zu einem Spektrum

<sup>17)</sup> Spezifische Anziehungskräfte zwischen dem Schwefelatom und den Methylengruppen des Sechsrings, die zu einer besonderen Stabilisierung der *endo*-Form XVIII führen würden, sind nicht anzunehmen; E. L. ELIEL und M. G. GIANNI (Tetrahedron Letters [London] 1962, 97) haben nämlich gezeigt, daß beim Phenylmercapto-cyclohexan die äquatoriale Lage der Phenylmercapto-Gruppe um etwa 0.8 kcal energieärmer ist als die axiale.

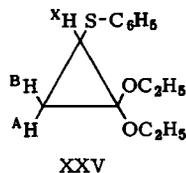
<sup>18)</sup> Zu derselben Konfigurationszuordnung kommt man aufgrund der chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ -Protonen. Hier und in analogen Fällen (vgl. l. c. 1.2<sup>2)</sup>) erscheinen die Signale der *endo*-Isomeren jeweils bei niedrigerer Feldstärke als die der *exo*-Isomeren. Das entspricht der Erwartung. Die  $\alpha$ -Protonen der *endo*-Verbindungen ähneln hinsichtlich ihrer Abschirmung äquatorialen Cyclohexylwasserstoffen, die der *exo*-Addukte aber axialen Cyclohexylprotonen. Bei Cyclohexansystemen absorbieren nach bisheriger Erfahrung axiale Wasserstoffe bei höherem Feld als äquatoriale (vgl. M. L. JACKMAN, Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 116 ff., Pergamon Press, London 1959).

<sup>19)</sup> XX wandelt sich zu mindestens 99.5% in XXI um, wie sich durch Vergleich der Gaschromatogramme äquilibrierter Gemische mit solchen bekannter Mischungen ergab. Das entspricht einem Energieunterschied ( $\Delta G_{80}$ ) der beiden Isomeren von rund 3.5 kcal/Mol.

vom ABX-Grundtyp, wie eine Bandengruppe bei 30–60 Hz und ein bei 115 Hz zentriertes Quartett verrät, aus dem sich  $J_{\alpha\beta'}$  zu rund 7 und  $J_{\alpha\beta}$  zu rund 5 Hz entnehmen läßt.

Bei den Spektren der Addukte an *cis*-Buten-(2) sind die für die  $\alpha$ -Protonen zu erwartenden Triplette etwas gestört; überschlägig läßt sich aber für das bevorzugt gebildete Isomere  $J_{\alpha\beta}$  zu rund 7, für das Epimere zu rund 2–3 Hz ermitteln. Offenbar bildet sich das *endo*-Isomere XXIII in größerer Ausbeute. Das ließ sich auch chemisch beweisen, und zwar wiederum durch basische Äquilibrierung der entsprechenden Sulfone. XXIII und XXIV wurden gaschromatographisch getrennt und oxydiert; aus dem überwiegend entstandenen Isomeren erhielt man ein festes Sulfon mit Schmp. 88–89°, aus dem anderen ein öliges mit Sdp.<sub>0.05</sub> 105–106°. Beim Äquilibrieren ging das feste Sulfon zu etwa 99.5% in das ölige über, wie es zu erwarten ist, wenn man ihm die *endo*-Konfiguration zuschreibt.

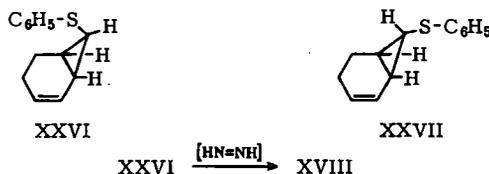
Für die Struktur des 2.2-Diäthoxy-1-phenylmercapto-cyclopropan (XXV) kennzeichnend sind die NMR-Signale der drei Cyclopropan-Wasserstoffatome. Diese bilden erwartungsgemäß ein ABX-Spektrum<sup>10)</sup> mit  $\Delta\nu_X$  147,  $\Delta\nu_A$  88.3 und  $\Delta\nu_B$  57.7 Hz<sup>11)</sup>,  $|J_{AB}| = 6.0$ <sup>12)</sup>,  $|J_{AX}| = 9.4$  und  $|J_{BX}| = 5.8$  Hz.



Ganz auffallend zeigte sich die Tendenz zur bevorzugten Bildung der *endo*-Addukte bei dem Abfangversuch mit *cis*-1.2-Bis-[phenylmercapto]-äthylen (XII). Trotz sorgfältiger Aufarbeitung konnten wir nur ein Isomeres finden, und zwar die *all-cis*-Form XIV. Ihr NMR-Spektrum weist außer den Signalen für die Phenylprotonen nur ein Singulett bei 180 Hz auf.

Merkwürdigerweise reagiert *trans*-1.2-Bis-[phenylmercapto]-äthylen (XI) mit VI ungleich träger als XII. Bei einem analog angestellten Versuch wurde es praktisch vollständig zurückgewonnen.

Beim Erhitzen von *endo*- und *exo*-7-Phenylmercapto-norcaren-(2) (XXVI und XXVII) mit Raney-Nickel in Äthanol erhielt man Norcaren und Cycloheptan, aber kein Norcaren-(2). Das war nicht überraschend, da unter diesen Bedingungen bekanntlich Doppelbindungen hydriert und Bicyclen aufgesprengt werden können<sup>20)</sup>.



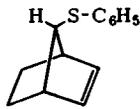
Eindeutiger verlief die Reduktion mit Diimid<sup>21)</sup>, bei der der Dreiring intakt blieb. Das in größerer Ausbeute anfallende Isomere, vom anderen Epimeren durch Säulenchromatographie an Silicagel abgetrennt, wurde in Pyridin mit Hydrazinhydrat und

<sup>20)</sup> G. R. PETTIT und E. E. VAN TAMELEN, Org. Reactions *XII*, S. 356, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1962.

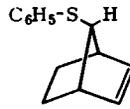
<sup>21)</sup> H. FISCHER und H. GIBIAN, Liebigs Ann. Chem. **548**, 183 [1941]; S. HÜNIG, H.-R. MÜLLER und W. THIER, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 353; E. J. COREY, W. L. MOCK und D. J. PASTO, ebenda **1961**, 347.

einer Spur Kupfer(II)-sulfat unter Durchleiten von Luft 44 Stdn. gerührt, wobei XVIII entstand. Da nicht nur die Struktur, sondern auch die Konfiguration von XVIII eindeutig bewiesen worden war (vgl. oben), so folgte aus diesem Versuch zugleich, daß die Addition von VI an Cyclohexadien-(1.3) ebenfalls überwiegend zum *endo*-Isomeren (XXVI) führt. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem NMR-Spektrum des Isomerengemisches. Die Signale der beiden  $\alpha$ -Protonen erscheinen als zwei (etwas unsymmetrische) Triplette, von denen das größere (148 Hz) eine Kopplungskonstante  $J_{\alpha\beta}$  von rund 8 Hz aufweist, das kleinere (135 Hz) aber eine von rund 3.8 Hz<sup>15,16</sup>.

Sorgfältig haben wir unter den Reaktionsprodukten nach *syn*- bzw. *anti*-7-Phenylmercapto-norbornen-(2) (XXVIII und XXIX) gesucht, die durch 1.4-Addition des Carbens an das Dien hätten entstehen können.



XXVIII



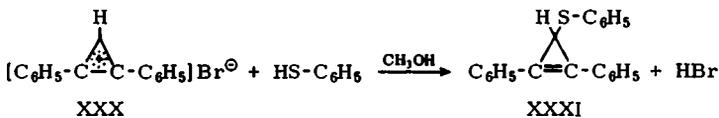
XXIX

Bei einem Experiment wurde das rohe Reaktionsgemisch mit Raney-Nickel in Äthanol behandelt und die resultierenden Kohlenwasserstoffe wurden gaschromatographisch analysiert; Norbornen und Norbornan konnten nicht nachgewiesen werden.

#### C. UMSETZUNG VON CHLORMETHYLPHENYLSULFID MIT KALIUM-TERT.-BUTANOLAT IN GEGENWART VON TOLAN

Nachdem VI mit Olefinen in Form von Cyclopropan-Derivaten abgefangen werden konnte, sollte geprüft werden, ob es auch zur Anlagerung an die  $C\equiv C$ -Dreifachbindung befähigt ist. Diese Versuche erschienen aussichtsreich, da R. BRESLOW<sup>22</sup>) sowie W. VON E. DOERING<sup>22</sup>) gezeigt haben, daß sich, wenigstens in günstigen Fällen, aus Carbenen und Acetylenen Cyclopropene synthetisieren lassen. Die Umsetzung von V mit Kalium-tert.-butanolat in Gegenwart von Tolan führte aber nicht zum erwarteten 3-Phenylmercapto-1.2-diphenyl-cyclopropen-(1) (XXXI). Im Dünnschichtchromatogramm ließen sich nur *die* Produkte nachweisen, die auch ohne Zugabe eines Abfangreagenzes aufgetreten waren (vgl. oben), während jene Stelle leer blieb, an der auf Zugabe von authent. XXXI ein Fleck erschien.

XXXI erhielten wir durch Umsetzung von Thiophenol mit Diphenylcyclopropenylium-bromid (XXX)<sup>23</sup>).

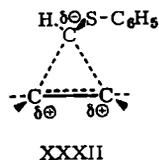


<sup>22</sup>) R. BRESLOW und H. W. CHANG, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2367 [1961]; R. BRESLOW und H. W. CHANG, ebenda **83**, 2375 [1961]; W. v. E. DOERING und T. MOLE, Tetrahedron [London] **10**, 65 [1960].

<sup>23</sup>) R. BRESLOW, J. LOCKHART und H. W. CHANG, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2375 [1961].

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Außer dem über das Phenylmercaptocarbon (VI) führenden Weg ist für die Bildung der Phenylmercapto-cyclopropane (VII) noch eine weitere Möglichkeit in Betracht zu ziehen, nämlich die Anlagerung von IX an die Doppelbindung des Olefins zu einer neuen metallorganischen Verbindung mit Metall und Halogen in  $\gamma$ -Stellung, die dann cyclisiert. Das vorliegende Tatsachenmaterial bietet weder für den einen noch für den anderen Reaktionsablauf einen exakten Beweis. Die Indizien sprechen aber deutlich für den Carben-Mechanismus. Die Beobachtung, daß Olefine mit isolierter Doppelbindung, der man allgemein nucleophilen Charakter zuschreibt, glatt in die Cyclopropan-Derivate überführbar sind, wobei die Adduktausbeute mit zunehmender Elektronendichte an der Doppelbindung ansteigt, verlangt ein elektrophiles Teilchen als entscheidende Zwischenstufe. Als solches kommt unseres Erachtens nur VI in Frage<sup>24)</sup>, von dem man elektrophiles Verhalten zu erwarten hat<sup>25)</sup>, nicht aber IX, das nucleophil reagieren sollte. Die *cis*-Stereospezifität der Addition sowie das Fehlen von 1.4-Addukten bei der Umsetzung mit einem Dien machen wahrscheinlich, daß sich die Anlagerung von VI über einen Dreizentren-Übergangszustand vom Typ XXXII vollzieht.



Die bevorzugte Bildung der *endo*-Addukte, die man neuerdings auch bei anderen Carbenen gefunden hat<sup>26)</sup>, könnte mit der Annahme erklärt werden, daß sich im Übergangszustand XXXII die Liganden der Olefine und die Phenylmercapto-Gruppe noch in einer Entfernung voneinander befinden, bei der VAN DER WAALSsche Anziehungskräfte wirksam sind. Wahrscheinlicher aber ist folgende Hypothese<sup>26)</sup>. Die Partialladungen werden vom Schwefelatom bzw. von den Alkylgruppen des Olefins teilweise übernommen; der zum *endo*-Addukt führende Übergangszustand mit dem geringeren Abstand entgegengesetzter Ladungen ist dann elektronisch günstiger als der zum *exo*-Produkt führende. Sofern sterische Faktoren nicht ausschlaggebend sind – und das scheint bei den hier geprüften Olefinen der Fall zu sein –, bilden sich dann die *endo*-Verbindungen in größerer Ausbeute.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und dem LANDESGEWERBEAMT BADEN-WÜRTTEMBERG danken wir für finanzielle Unterstützung, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rhein, für wertvolle Chemikalien-spenden.

<sup>24)</sup> Die Phenylmercapto-carbene werden bei den Umsetzungen nicht frei auftreten; sie werden wohl in komplexer Bindung noch ein Molekül Metallhalogenid enthalten, das von der  $\alpha$ -Eliminierung her vorhanden ist.

<sup>25)</sup> I. c.<sup>2)</sup> S. 2267.

<sup>26)</sup> G. L. CLOSS, R. A. MOSS und J. J. COYLE, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4985 [1962].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche mit metallorganischen Reagentien wurden unter Stickstoff ausgeführt. Ätherisches *n*-Butyllithium erhielt man nach H. GILMAN und R. G. JONES<sup>27)</sup>, Chlormethylphenylsulfid nach H. BÖHME und Mitarbb.<sup>28)</sup> oder nach einer Patentvorschrift<sup>28)</sup>. Kalium-*tert*-butanolat wurde im Reaktionskolben bereitet, indem man in *tert*-Butanol (über gebranntem Kalk getrocknet) die entsprechende Menge Kalium löste, den Alkohol abdestillierte und den Rückstand 3 Stdn. bei 14 Torr auf 140–150° erwärmte.

*Phenylmercaptocyclopropane über Phenylmercaptocarben**1-Phenylmercapto-2.2-dimethyl-cyclopropan (XV)*

a) Mit *n*-Butyllithium: In einem 500-ccm-Dreihalskolben kondensierte man unter Stickstoff 100 ccm (rund 1 Mol) *Isobuten* (über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet) und fügte 15.9 g (0.10 Mol) Chlormethylphenylsulfid zu. Bei –20° tropfte man innerhalb von 4 Stdn. 0.1 Mol äther. *n*-Butyllithium unter Rühren zu, entfernte anschließend das Kältebad und ließ das überschüss. *Isobuten* über einen Rückflußkühler abdampfen. Nach der Hydrolyse mit verd. Natronlauge wurde die äther. Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der Rückstand lieferte an einer kleinen VIGREUX-Kolonne 10.7 g (60.3%) *1-Phenylmercapto-2.2-dimethyl-cyclopropan (XV)* mit Sdp.<sub>14</sub> 111–112°.  $n_D^{20}$  1.5561.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>S (178.3) Ber. C 74.08 H 7.85 Gef. C 74.02 H 8.11

b) Mit Kalium-*tert*-butanolat: Als Reaktionsgefäß diente ein 500-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, N<sub>2</sub>-Zuleitung, Rückflußkühler mit Trockenrohr, Tropftrichter und Kältethermometer. Durch den Rückflußkühler wurde Methanol von –30° gepumpt. Zu ~1 Mol *Isobuten*, in dem ungefähr 0.2 Mol Kalium-*tert*-butanolat suspendiert waren, tropfte man bei rund –15° 31.6 g (0.2 Mol) Chlormethylphenylsulfid innerhalb von etwa 30 Min. Bei dieser Temperatur rührte man noch weiter. – Zur Orientierung entnahm man nach 1, 2, 3 und 5 Stdn. jeweils kleine Proben, fügte Wasser hinzu, ließ überschüss. *Isobuten* abdampfen und schüttelte den Rückstand mit Äther und Wasser. Getrocknet wurde über Natriumsulfat. Nach Verjagen des Äthers destillierte man bei 0.4 Torr und 60–85°. Die Destillate enthielten neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt 44, 66, 73 und 91% XV (gaschromatographisch analysiert mit der Perkin-Elmer Q-Säule). Nach 5 Stdn. hydrolysierte man den Rest des Ansatzes und arbeitete, wie vorstehend beschrieben, auf. Neben 2.7 g Rückstand erhielt man bei der Destillation 9.5 g XV, verunreinigt mit ca. 10% nicht umgesetztem Chlormethylphenylsulfid. Gesamtausb. rund 80%.

Zur Abtrennung des Chlormethylphenylsulfids kochte man 1 g des Gemisches 1/2 Stde. mit 15 ccm 25-proz. Natronlauge, schüttelte mit Äther aus, trocknete und analysierte den Rückstand, der gaschromatographisch reines XV enthielt.

*Entschwefelung des 1-Phenylmercapto-2.2-dimethyl-cyclopropan (XV)*: In 200 ccm Äthanol wurden 60 g Raney-Nickel und 17.8 g XV unter Rückfluß erhitzt. An den Rückflußkühler, dessen Temperatur zwischen 22 und 30° gehalten wurde, war eine mit Methanol/Trockeneis gekühlte Falle angeschlossen, in der sich nach 12 Stdn. 2.07 g einer farblosen Flüssigkeit angesammelt hatten, die dem Gaschromatogramm zufolge aus Benzol, Äthanol und einer

<sup>27)</sup> Org. Reactions, VI, S. 352, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1951. Die Lösungen waren etwa 1.3 *n*; ihr Gehalt wurde durch Doppeltitration bestimmt (H. GILMAN und A. H. HAUBEIN, J. Amer. chem. Soc. 66, 1515 [1944]).

<sup>28)</sup> H. BÖHME, H. FISCHER und R. FRANK, Liebigs Ann. Chem. 563, 62 [1949]; FARBERWERKE HOECHST AG. (Erf. O. SCHERER und K. FINK, Dtsch. Bundes-Pat. 845 511, C. 1953, 2509.

dritten Substanz bestand, die präparativ gaschromatographisch (Perkin-Elmer Q-Säule) abgetrennt wurde und deren IR-Spektrum mit dem des *1.1-Dimethyl-cyclopropans* übereinstimmte.

*endo/exo-7-Phenylmercapto-norcaran (XVIII, XIX)*

a) Mit *n-Butyllithium*: In einem 250-ccm-Dreihalskolben löste man in 100 ccm (ca. 1 Mol) frisch über Natrium destilliertem *Cyclohexen* 15.9 g (0.10 Mol) *Chlormethylphenylsulfid*. Bei ca.  $-12^{\circ}$  tropfte man unter intensivem Rühren innerhalb von 4 Stdn. 0.1 Mol äther. *n-Butyllithium* hinzu. Dann entfernte man das Kältebad und ließ unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Es wurde mit verd. Natronlauge hydrolysiert, die organische Schicht mehrfach mit Wasser geschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers und Cyclohexens unter Normaldruck wurde der Rückstand bei 0.1 Torr fraktioniert. Bei  $106-110^{\circ}$  erhielt man 3.9 g *7-Phenylmercapto-norcaran* (XVIII/XIX) (19%). Das Isomerenverhältnis betrug ca. 2:1 (gaschromatographisch mit der Perkin-Elmer Q-Säule,  $220^{\circ}$  ermittelt).

$C_{13}H_{16}S$  (204.3) Ber. C 76.41 H 7.89 Gef. C 76.39 H 7.92

Die weitere Destillation lieferte zwischen  $115$  und  $141^{\circ}$  ein hellgelbes Öl, das neben Resten von XVIII und XIX drei weitere Substanzen enthielt. Zwei davon (17.2%) zeigten gaschromatographisch (Perkin-Elmer Q-Säule,  $210^{\circ}$ ) die gleichen Retentionszeiten wie *trans-* und *cis-1.2-Bis-[phenylmercapto]-äthylen*<sup>29)</sup>, Isomerenverhältnis 1.4:1<sup>30)</sup>. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle des *trans-Isomeren* mit Schmp.  $64-65^{\circ}$  ab (Mischprobe).

$C_{14}H_{12}S_2$  (244.4) Ber. C 68.85 H 4.95 Gef. C 68.73 H 5.15

Die *cis*-Form konnte nicht kristallin erhalten werden. Die 3. Substanz wurde präparativ gaschromatographisch abgetrennt (Perkin-Elmer O-Säule,  $243^{\circ}$ ); sie erwies sich als identisch mit *Formaldehyd-diphenylmercaptal* (Mischprobe).

b) Mit *Kalium-tert.-butanolat*: Aus 3.9 g (0.10 g-Atom) Kalium bereitetes *Kalium-tert.-butanolat* wurde durch intensives Rühren in 100 ccm (ca. 1 Mol) *Cyclohexen* suspendiert. Dazu wurden innerhalb von 2.5 Stdn. 15.9 g (0.10 Mol) *Chlormethylphenylsulfid*, in 50 ccm absol. Äther gelöst, getropft. Die Mischung erwärmte sich von Raumtemperatur auf ca.  $40^{\circ}$  und färbte sich gelbbraun. Danach setzte man 50 ccm  $2n$  NaOH und 100 ccm Äther zu, schüttelte kräftig durch, wusch die äther. Auszüge mehrmals mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Durch fraktionierte Destillation erhielt man daraus bei 0.1 Torr und  $102$  bis  $106^{\circ}$  9.16 g *7-Phenylmercapto-norcaran* (45%) (Isomerenverhältnis  $\sim 1.3:1$ ).

$C_{13}H_{16}S$  (204.3) Ber. C 76.41 H 7.89 Gef. C 76.29 H 7.91

*Entschwefelung der 7-Phenylmercapto-norcarane (XVIII/XIX)*: In 75 ccm Äthanol wurden 1.3 g XVIII/XIX mit ca. 18 g Raney-Nickel 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man saugte vom Katalysator ab, wusch mehrmals mit Petroläther ( $40^{\circ}$ ) und schüttelte Filtrat und Petrolätherauszüge gründlich mit Wasser. Getrocknet wurde über Calciumchlorid. Nach Abdampfen des Petroläthers über eine VIGREUX-Kolonnen hinterblieb ein Rückstand, in dem zwei Substanzen enthalten waren, die die gleichen gaschromatographischen Retentionszeiten wie *Benzol* und *Norcaran* hatten (Perkin-Elmer R-Säule,  $92^{\circ}$ ). *Norcaran* wurde präparativ gas-

<sup>29)</sup> W. E. PARHAM und J. HEBERLING, J. Amer. chem. Soc. 77, 1175 [1955]. Im Kernresonanzspektrum erschienen die Signale der Olefinprotonen von *trans-1.2-Bis-[phenylmercapto]-äthylen* bei 396, die der *cis*-Form bei 384 Hz. Im allgemeinen scheinen bei disubstituierten Olefinen die olefinischen Protonen der *cis*-Form bei höherem Feld zu absorbieren als die der *trans*-Form (l. c.<sup>10)</sup> S. 366).

<sup>30)</sup> Dieses Isomerenverhältnis stimmt möglicherweise nicht mit dem ursprünglichen überein, da an der Trennsäule bei  $210^{\circ}$  Isomerisierungen erfolgen können.

chromatographisch (Perkin-Elmer Q-Säule, 91°) abgetrennt und durch Vergleich seines IR-Spektrums mit dem eines authent. Präparates identifiziert.

*Trennung der Isomeren:* Eine 1 m lange Säule von 3.2 cm Durchmesser wurde mit 500 g Aluminiumoxyd (nach BROCKMANN) in Petroläther (40–60°) gefüllt. Auf die Säule gab man 2 g des XVIII/XIX-Gemisches in 10 ccm Petroläther und eluierte mit demselben Lösungsmittel. Mit ~950 ccm Solvens wurde das in größerer Ausb. gebildete Isomere eluiert, mit weiteren ~800 ccm Petroläther das in geringerer Ausb. entstandene. Beide Isomere waren dann gaschromatographisch rein (Perkin-Elmer C-Säule, 202°). Sie konnten außerdem durch präparative Gaschromatographie getrennt werden (Perkin-Elmer O-Säule, 240°).

*endo- und exo-7-Phenylsulfonyl-norcaran (XX und XXI):* 1.0 g (5 mMol) reines XVIII wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 1.7 g (15 mMol) 30-proz. Wasserstoffperoxyd 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen goß man in 50 ccm Wasser, wobei *endo-7-Phenylsulfonyl-norcaran* (XX) ausfiel (Ausb. 87%). Schmp. 77° (aus Petroläther (60–70°)).

$C_{13}H_{16}O_2S$  (236.3) Ber. C 66.06 H 6.82 Gef. C 65.99 H 7.08

Erhitzte man 0.50 g (2.5 mMol) XIX mit 0.85 g (7.5 mMol) 30-proz. Wasserstoffperoxyd in 10 ccm Eisessig, so erhielt man *exo-7-Phenylsulfonyl-norcaran* (XXI) (Ausb. 83%). Schmp. 63° (aus Petroläther (40–60°)).

Gef. C 66.16 H 7.06

Die beiden Sulfone zeigten an der Perkin-Elmer C-Säule, 202°, und an der Perkin-Elmer Q-Säule, 224°, verschiedene Rückhaltezeiten.

*Äquilibrierung von XX und XXI:* Man erhitzte 236 mg (1 mMol) XX in 50 ccm tert.-Butanol, in dem man zuvor 150 mg (ca. 4 mg-Atom) Kalium aufgelöst hatte, 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Äther versetzt und mehrmals mit Wasser geschüttelt. Die Ätherphase wurde über Calciumchlorid getrocknet und das Solvens unter vermindertem Druck entfernt. Nach dem Gaschromatogramm lag ein Gemisch von 99.5–99.7% *exo-Isomeres XXI* und 0.5–0.3% *endo-Isomeres XX* vor (Vergleich des Gaschromatogramms mit dem eines bekannten Gemisches); auch das NMR-Spektrum des äquilibrierten Sulfons stimmt mit dem des *exo-Isomeren* überein. Durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxyd konnte aus dem äquilibrierten Gemisch reines XXI mit Schmp. 62° isoliert werden (Mischprobe).

Als man 50 mg von XXI in 25 ccm tert.-Butanol, in dem 70 mg Kalium aufgelöst worden waren, unter Rückfluß erhitzte, erhielt man eine nahezu farblose Flüssigkeit, deren gaschromatographische Retentionszeiten mit denen des eingesetzten Sulfons übereinstimmten. Reinheit ca. 99.5%.

*trans-1.2-Dimethyl-3-phenylmercapto-cyclopropan (XXII):* 50 ccm *trans-Buten-(2)* kondensierte man auf *Kalium-tert.-butanolat*, das aus 50 mg-Atom Kalium hergestellt worden war, und tropfte unter Rühren bei –12° innerhalb von etwa 10 Min. 4 g (25 mMol) *Chlormethylphenylsulfid* zu und rührte bei dieser Temperatur noch 4 Stdn. Dann wurde hydrolysiert, das Kältebad entfernt und über Nacht unter Stickstoff gerührt. Nach Zusatz von Äther wurde die wäbr. Phase, die alkalisch reagierte, abgetrennt und nochmals mit Äther geschüttelt. Man wusch die Ätherlösung mit Wasser, trocknete über Calciumchlorid und destillierte das Solvens über eine 12-cm-VIGREUX-Kolonnen ab. 3.6 g Rohprodukt. Die Destillation bei 0.4 Torr ergab eine Fraktion vom Sdp. 68–70° (2.7 g), die zu 96% aus *trans-1.2-Dimethyl-3-phenylmercapto-cyclopropan* (XXII) bestand (gaschromatographisch analysiert an einer Perkin-Elmer C-Säule, 1 m, 160°, 0.7 at H<sub>2</sub>), Ausb. 68%. -- Zur Abtrennung des zu 4% enthaltenen Nebenproduktes (und, wenn nötig, auch nicht umgesetzten Chlormethylphenylsulfids) hat sich folgende Vorschrift bewährt: Eine gesätt. wäbr. Lösung von 2 g Silbernitrat

wurde mit Dioxan auf 50 ccm aufgefüllt. Dazu gab man 5 g der Fraktion vom Sdp.<sub>0,4</sub> 68–70° und schüttelte 10 Min. Anschließend wurde in die Mischung unter Rühren ein kräftiger H<sub>2</sub>S-Strom eingeleitet, danach abfiltriert, das Filtrat mit etwa 100 ccm Äther versetzt, mit verd. Natronlauge geschüttelt und mit Wasser gewaschen. So erhielt man reines XXII.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>S (178.3) Ber. C 74.10 H 7.92 S 17.93 Gef. C 74.19 H 8.20 S 17.94

*endo/exo-cis-1.2-Dimethyl-3-phenylmercapto-cyclopropan* (XXIII, XXIV): Ausgeführt wurde der Versuch, wie vorstehend beschrieben. Rohprodukt 3.7 g. Die Destillation bei 0.4 Torr lieferte eine Fraktion vom Sdp. 77–80° (2.5 g), die 83% *endo-cis-1.2-Dimethyl-3-phenylmercapto-cyclopropan* (XXIII), 12% *exo-cis-1.2-Dimethyl-3-phenylmercapto-cyclopropan* (XXIV) und 5% des Nebenproduktes enthielt, das auch beim Versuch mit *trans*-Buten-(2) aufgetreten war (gaschromatographisch analysiert an der Perkin-Elmer C-Säule, 1 m, 160°, 0.7 at H<sub>2</sub>), Gesamtausb. 60%. Das Nebenprodukt wurde, wie vorstehend beschrieben, abgetrennt.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>S (178.3) Ber. C 74.10 H 7.92 S 17.93 Gef. C 73.97 H 8.13 S 17.83

Die Isomeren wurden gaschromatographisch getrennt (Beckman DC-2 Fraktometer, Q-Säule, 200°).

*endo/exo-cis-1.2-Dimethyl-3-phenylsulfonyl-cyclopropan*: Je 2.5 g (12 mMol) der Isomeren XXIII und XXIV wurden mit 10 g (ca. 90 mMol) 30-proz. Wasserstoffperoxyd in 40 ccm Eisessig 2 Stdn. zu gelindem Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fügte man Chloroform hinzu, wusch gründlich mit Wasser und rektifizierte die Sulfone nach Abziehen des Chloroforms. Man erhielt *endo-cis-1.2-Dimethyl-3-phenylsulfonyl-cyclopropan* mit Sdp.<sub>0,05</sub> 126 bis 128° und *exo-cis-1.2-Dimethyl-3-phenylsulfonyl-cyclopropan* mit Sdp.<sub>0,05</sub> 105–106° (Ausb. in beiden Fällen ca. 90%). Das *endo*-Sulfon erstarrte und schmolz bei 88–89° (aus Cyclohexan). In einem Vorversuch wurde das Gemisch von XXIII und XXIV oxydiert und das entstandene Sulfongemisch analysiert.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (210.3) Ber. C 62.86 H 6.66 S 15.24 Gef. C 63.00 H 6.76 S 15.27

*Äquilibrierung*: 1.0 g (5 mMol) *endo-cis-1.2-Dimethyl-3-phenylsulfonyl-cyclopropan* wurden in 50 ccm tert.-Butanol, in dem ca. 100 mg (2.5 mg-Atom) Kalium aufgelöst worden waren, 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Äther versetzt und mehrmals mit Wasser geschüttelt. Aus der äther. Lösung erhielt man beim Sdp.<sub>14</sub> 188–189° 0.6 g einer öligen Flüssigkeit, die mindestens zu 99.5% aus *exo-cis-1.2-Dimethyl-3-phenylsulfonyl-cyclopropan* bestand (gaschromatographisch analysiert an der Perkin-Elmer R-Säule, 2 m, 208°). Die IR- und NMR-Spektren waren ebenfalls identisch mit denen eines authent. Präparates.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (210.3) Ber. C 62.83 H 6.71 Gef. C 63.10 H 7.04

*2.2-Diäthoxy-1-phenylmercapto-cyclopropan* (XXV): In ca. 70 g (0.3 Mol) *Keten-diäthylacetal* löste man 31.8 g (0.2 Mol) *Chlormethylphenylsulfid* und tropfte bei –15° innerhalb von 2.5 Stdn. unter intensivem Rühren 0.2 Mol äther. *n-Butyllithium* hinzu. Hydrolysiert wurde mit verd. Natronlauge und die wäßr. Schicht mehrmals mit Äther geschüttelt. Die äther. Auszüge vereinigte man, wusch bis zur neutralen Reaktion mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und fraktionierte. Ausb. 38.1 g (80%) *2.2-Diäthoxy-1-phenylmercapto-cyclopropan* mit Sdp.<sub>0,3</sub> 104–105° und  $n_D^{20}$  1.5311.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S (234.3) Ber. C 65.50 H 7.61 Gef. C 65.31 H 7.60

*all-cis-1.2.3-Tris-[phenylmercapto]-cyclopropan* (XIV): Man löste 3.0 g (12.3 mMol) *cis-1.2-Bis-[phenylmercapto]-äthylen* (XII)<sup>29</sup> und 2.0 g (12.6 mMol) *Chlormethylphenylsulfid* in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran und kühlte auf 0° ab. Unter magnetischem Rühren fügte

man aus 13.5 mg-Atom Kalium hergestelltes *Kalium-tert.-butanolat* hinzu und verschloß mit einem Trockenrohr. Nach einer Stde. wurde hydrolysiert und mit Äther ausgeschüttelt. Bereits beim Ausschütteln fiel ein Teil des in Äther schwerlöslichen *all-cis-1.2.3-Tris-[phenylmercapto]-cyclopropans* (XIV) aus. Die äther. Schicht wurde über Natriumsulfat getrocknet und schied beim weiteren Einengen insgesamt 0.6 g des Adduktes ab (Ausb. 13%), Schmp. 154° (aus Chloroform/Äthanol). Das epimere 1.2.3-Tris-[phenylmercapto]-cyclopropan, das ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie das *all-cis*-Derivat haben sollte, wurde nicht gefunden. Auch im Dünnschichtchromatogramm konnte keine Substanz nachgewiesen werden, bei der es sich um ein Isomeres hätte handeln können.

$C_{21}H_{18}S_3$  (366.5) Ber. C 68.81 H 4.95 S 26.24 Gef. C 68.87 H 5.17 S 26.12  
Mol.-Gew. 348.9, 358.2 (osmometr. in Benzol)

*endo/exo-7-Phenylmercapto-norcaren-(2)* (XXVI, XXVII): Aus 55 mg-Atom Kalium bereitete *Kalium-tert.-butanolat* suspendierte man unter kräftigem Rühren in 30.0 g (0.37 Mol) *Cyclohexadien-(1.3)* und tropfte innerhalb von 2 Stdn. 7.95 g (50 mMol) *Chlormethylphenylsulfid*, in wenig Cyclohexadien-(1.3) gelöst, hinzu. Danach wurde noch 1 Stde. gerührt, dann mit 100 ccm Äther versetzt, die Ätherphase mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde das überschüss. Dien abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Beim Sdp.<sub>0.1</sub> 109–115° erhielt man 6.3 g *endo/exo-7-Phenylmercapto-norcaren-(2)* (Ausb. 62.2%). Isomerenverhältnis 2.4:1 (gaschromatographisch analysiert an der Perkin-Elmer R-Säule, 210°).

$C_{14}H_{14}S$  (202.3) Ber. C 77.17 H 6.98 Gef. C 76.93 H 7.25

*Trennung der Isomeren*: 400 g Kieselgel (Korndurchmesser 0.2 bis 0.5 mm) wurden mit 500 ccm Petroläther (60–70°) so lange gerührt, bis eine blasenfreie, gallertige Masse vorlag, die man in eine Chromatographiesäule einfüllte. Auf die ebene Oberfläche der fast trocken-gelaufenen Säule gab man eine Lösung von 1.6 g der Isomeren XXVI und XXVII in 15 ccm Petroläther (60–70°). Nachdem 3.2 l Petroläther durch die Säule gelaufen waren, eluierte man mit 2.7 l Petroläther das *exo*-Isomere, das mit der *endo*-Form verunreinigt war. Mit weiterem Petroläther wurde danach reines *endo*-Isomeres eluiert.

*Hydrierung des endo-7-Phenylmercapto-norcaren-(2)* (XXVI) mit Diimid: 250 mg (1.24 mMol) XXVI wurden in 20 ccm Pyridin und 0.5 g (9 mMol) *Hydrazinhydrat* gelöst und eine Spur wasserhaltiges Kupfer(II)-sulfat zugegeben. Das Gemisch wurde 44 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und gleichzeitig ein langsamer Luftstrom eingeleitet. Man setzte 25 ccm Petroläther (30–40°) hinzu und schüttelte mehrmals mit Wasser aus. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel weitgehend entfernt und der dunkelbraune Rückstand über neutrales Aluminiumoxyd (ca. 25 g) mit Petroläther filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 170 mg einer farblosen Flüssigkeit, deren IR- und NMR-Spektren mit denen des *endo-7-Phenylmercapto-norcaren-(2)* (XVIII) identisch waren.

*Entschwefelung der 7-Phenylmercapto-norcaren-(2)* (XXVI|XXVII): 5.7 g des rohen Gemisches von XXVI und XXVII (Siedebereich 133–151°/1.5 Torr) wurden in 100 ccm 80-proz. Äthanol gelöst und mit 60 g *Raney-Nickel* 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man versetzte mit 50 ccm Petroläther (40°) und schüttelte mehrmals mit Wasser aus. Nach dem Trocknen der organischen Schicht wurde der größte Teil des Petroläthers über eine VIGREUX-Kolonnen abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit gaschromatographisch analysiert. Durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authent. Substanzen konnte *Norcaren* (Perkin-Elmer Q-Säule, 2 m, 54°; R-Säule, 2 m, 58°; BJS-Säule, 2 m, 33°) nachgewiesen, *Norcaren* und *Norbornen* aber nicht gefunden werden (Perkin-Elmer R-Säule, 2 m, 58°; C-Säule, 2 m, 54°; R- und TRIS-Säule (kombiniert) 37°); mit der letzten Trennsäule konnte

auch gezeigt werden, daß keine der Substanzen mit Norbornan identisch war. — Das im Gemisch gleichfalls vorhandene *Cyclohepten* konnte an der Perkin-Elmer O-Säule, 68°, präparativ abgetrennt werden.

*Umsetzung von Chlormethylphenylsulfid mit Kalium-tert.-butanolat in Gegenwart von Cyclopentadien:* In 165 ccm (2.0 Mol) *Cyclopentadien* suspendierte man unter gutem Rühren das aus 220 mg-Atom Kalium hergestellte *Kalium-tert.-butanolat* und tropfte bei  $-15^{\circ}$  31.8 g (0.2 Mol) *Chlormethylphenylsulfid* innerhalb von 1.5 Stdn. hinzu. Nach 2 Stdn. Rühren wurde hydrolysiert, die äther. Schicht mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther über eine VIGREUX-Kolonne abdestilliert und der Rückstand bei 14 Torr destilliert. Die gaschromatographische Untersuchung einer Fraktion vom Siedebereich  $39-63^{\circ}$  (Perkin-Elmer C-Säule, 2 m,  $51^{\circ}$ ; R-Säule, 2 m,  $53^{\circ}$ ) ergab unter anderem Benzol. Die weitere Destillation lieferte 32% nicht umgesetztes *Chlormethylphenylsulfid* sowie 12.7 g *Formaldehyd-diphenylmercaptal* (46%) vom Sdp.<sub>0,1</sub>  $135-146^{\circ}$ . Das Öl erstarrte beim Animpfen, Schmp.  $35-36^{\circ}$ , Mischprobe.

*Umsetzung von Chlormethylphenylsulfid mit Kalium-tert.-butanolat in Gegenwart von Tolan:* Zu dem aus 0.11 g-Atom Kalium bereiteten *Kalium-tert.-butanolat* gab man eine Lösung von 17.8 g (0.10 Mol) *Tolan* in 100 ccm Tetrahydrofuran und schüttelte 20 Min. auf der Maschine. Die Suspension wurde auf  $-16^{\circ}$  abgekühlt, und innerhalb von 30 Min. wurden unter Rühren 15.8 g (0.10 Mol) *Chlormethylphenylsulfid* eingetropf. Nach 4 Stdn. wurde hydrolysiert, mit insgesamt 2 l Wasser und 300 ccm Petroläther ( $30-40^{\circ}$ ) ausgeschüttelt und die Petrolätherlösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein öliges Rückstand, der bei  $1820/\text{cm}$  im IR-Spektrum keine Absorption besaß. — Ein Teil des Öles wurde in Äther gelöst, dann Bromwasserstoff durchgeleitet und mit Wasser extrahiert. Im wäbr. Auszug ließ sich kein Diphenylcyclopropenyl-Kation UV-spektrometrisch nachweisen.

Dünnschichtchromatogramm des Reaktionsgemisches: Gearbeitet wurde nach E. STAHL<sup>31)</sup> mit fluorescein-impregnierten Silicagelplatten und Petroläther ( $60^{\circ}$ ) als Laufmittel. Durch Vergleichschromatogramme konnte man *Tolan*, *Diphenyldisulfid*, *trans-* und *cis-1.2-Bis-[phenylmercapto]-äthylen*, *Formaldehyd-diphenylmercaptal*, *all-cis-1.2.3-Tris-[phenylmercapto]-cyclopropan* und *Chlormethylphenylsulfid* nachweisen. Zur guten Trennung der Flecke war es nötig, die Lösungsmittelfront 3 mal über die Platte laufen zu lassen, die zwischendurch jeweils getrocknet wurde. 3-Phenylmercapto-1.2-diphenyl-cyclopropan-(1) konnte nicht nachgewiesen werden.

*3-Phenylmercapto-1.2-diphenyl-cyclopropan-(1)* (XXXI): 1.9 g (7 mMol) *Diphenylcyclopropenyl-bromid* (XXX) in 25 ccm absol. Methanol wurden tropfenweise unter Rühren mit 0.8 g (7 mMol) frisch destilliertem *Thiophenol* versetzt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Ausb. 1.2 g *3-Phenylmercapto-1.2-diphenyl-cyclopropan-(1)* (57%). Schmp.  $94^{\circ}$  nach (verlustreichem) Umkristallisieren aus Methanol oder Petroläther ( $65^{\circ}$ ). NMR-Spektrum: Neben den Signalen der Phenylprotonen ein Singulett bei 234 Hz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{S}$  (300.4) Ber. C 83.95 H 5.38 S 10.67 Gef. C 83.94 H 5.34 S 10.75

<sup>31)</sup> Arbeitsanleitung der FA. DESAGA GMBH., Heidelberg.