

Stereospezifische Reaktionen von Tetramethylensulfoniumbenzyliden mit aktivierten Vinylsulfiden und anderen polaren Olefinen¹⁾

Manfred Hetschko und Jürgen Gosselck*

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Ludwigstraße 21
Eingegangen am 28. September 1972

Benzyl(tetramethylen)sulfonium-bromide **1** bilden in wasserfreiem Tetrahydrofuran in Gegenwart von *K-tert*-Butylat Sulfonium-benzylide **2**. Diese reagieren mit Vinylsulfiden (**3**) und anderen polaren Olefinen (**8**, **14**) zu Cyclopropanderivaten (**5**, **12**, **16**), mit Carbonylverbindungen zu Epoxiden (**21**).

Stereospecific Reactions of Tetramethylenesulfonium Benzylides with Activated Vinyl Sulfides and other Polar Double Bonds

In anhydrous tetrahydrofuran benzyl(tetramethylene)sulfonium bromides are converted in the presence of potassium *tert*-butoxide to sulfonium benzylides **2**. These react with vinyl sulfides (**3**) and other polar olefins (**8**, **14**) to form cyclopropane derivatives (**5**, **12**, **16**) and with carbonyl compounds to form epoxides (**21**).

Durch Umsetzung carbonyl-stabilsierter Sulfonium-ylide mit polaren Olefinen erhielt Gosselck²⁾ H_A-H_B-*trans*-Cyclopropane. Die noch nicht beschriebenen Cyclopropylsulfide **5** lassen sich in einfacher Weise über Michael-Addition und Ringschluß (S_Ni-Reaktion) aus Tetramethylensulfonium-benzyliden **2** und aktivierten Vinylsulfiden **3** darstellen. Durch Deprotonierung der Salze **1** mit *K-tert*-Butylat in absol. Tetrahydrofuran werden unter Argon die Ylide **2** unmittelbar mit den Vinylsulfiden umgesetzt.

Die Reaktion verläuft stereospezifisch zu H_A-H_B-*trans*-Cyclopropylsulfiden **5** (Ausbeuten 80–90%). Die Zuordnung zur *trans*-Konfiguration erfolgte aus den Kopplungskonstanten $J_{AB} = 7.9$ Hz. Ähnlich substituierte *cis*-Cyclopropylsulfide weisen Kopplungskonstanten von $J_{AB} = 9.6$ Hz auf³⁾.

Von den angenommenen Zwischenstufen **4** und **6** ist **6** sterisch gehindert⁴⁾. **7** oder ein Isomerengemisch aus **5** und **7** ließen sich nicht nachweisen.

Bei der Reaktion von **2** mit den polaren Doppelbindungssystemen **8** und **14** bilden sich die Cyclopropane **12** und **16**. Den sterischen Ablauf der Reaktionen erklären die Newman-Projektionsformeln⁵⁾.

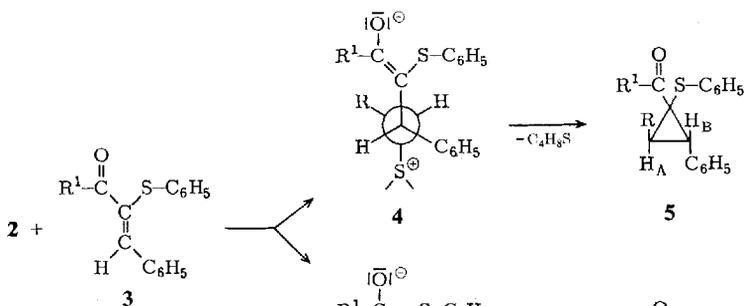
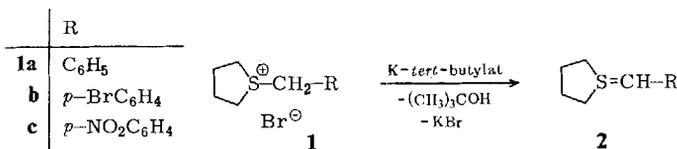
¹⁾ Teil der Dissertation M. Hetschko, Univ. Gießen 1973.

²⁾ J. Gosselck und G. Schmidt, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2615.

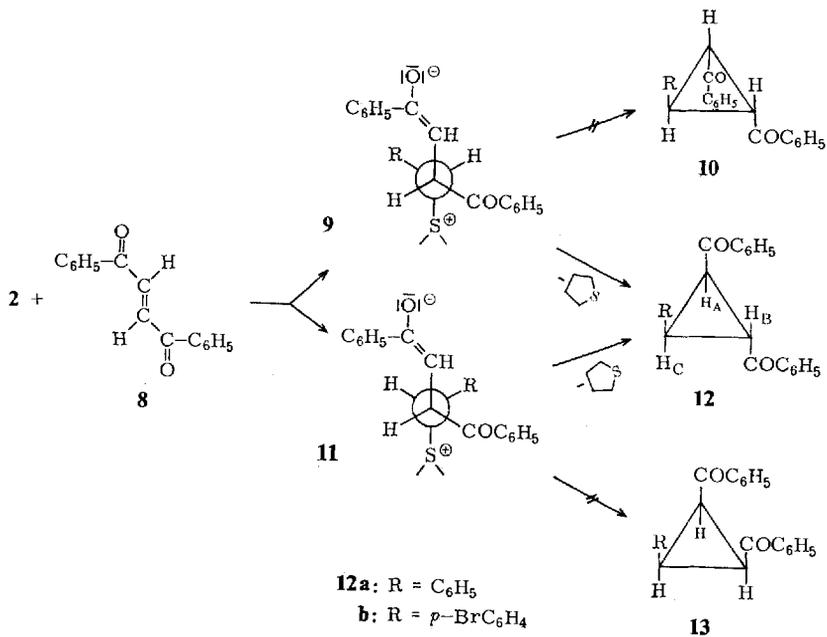
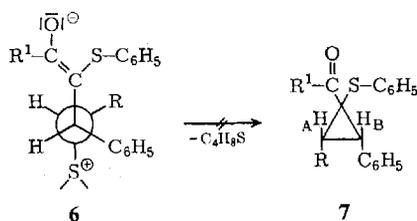
³⁾ D. Jeckel, Dissertation, S. 68, Univ. Gießen 1971.

⁴⁾ Unabhängig von der in den Zwischenstufen **9**, **11**, **15** und **17** formulierten Enolat-Struktur (vgl. Lit.⁵⁾) erfolgt der Ringschluß aus der entsprechenden Keto-Carbanion-Form.

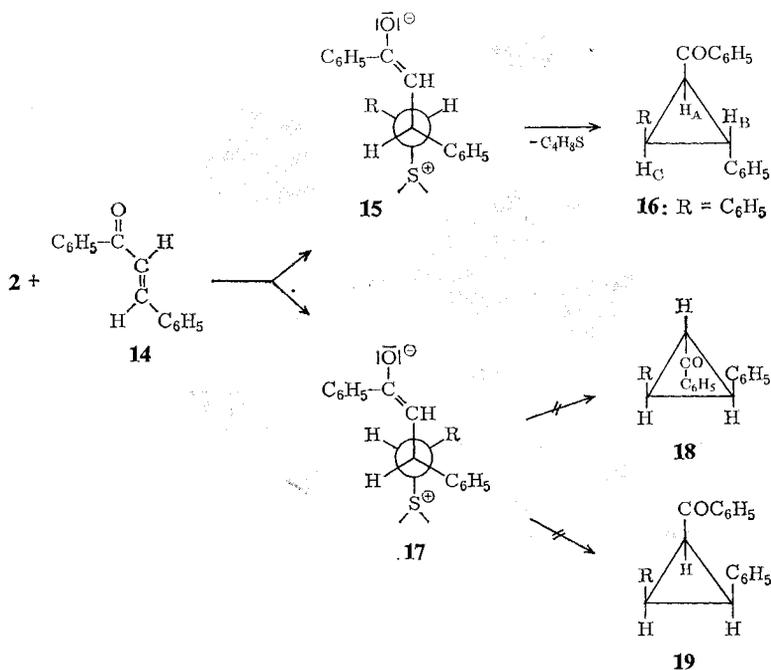
⁵⁾ B. M. Trost, J. Amer. chem. Soc. **89**, 138 (1967).



	R	R ¹
5a	C ₆ H ₅	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄
b	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
d	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅

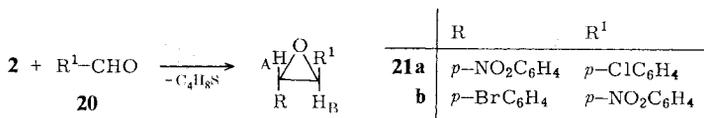


Beim Angriff des Ylidkohlensstoffes an einem der Äthylen-C-Atome entstehen zwei Asymmetriezentren und somit vier mögliche Zwischenstufen. Beim Reaktionsablauf sind lediglich die zwei Diastereomeren **9** und **11** bzw. **15** und **17** berücksichtigt, da die anderen Spiegelbildisomere sind. Der Weg über **11** wird nur formuliert, da er wegen der speziellen Substituentenanordnung ebenfalls zu **12** führen würde.



Die Konkurrenzprodukte **10**, **13**, **18** und **19** lassen sich ausschließen, da im NMR-Spektrum für sie ein A_2B -Bild zu erwarten wäre. Tatsächlich tritt jedoch ein ABX -Muster auf. Einen zusätzlichen Beweis für die Struktur der Cyclopropane **12** und **16** lieferte das Computerprogramm LAOCOON III⁶⁾ (RMS 0.02–0.2). Berechnungsgrundlage bildeten die gemessenen NMR-Spektren.

Mit den Aldehyden **20**⁷⁾ reagiert **2** zu den H_A - H_B -*trans*-Epiden **21**.



Herrn Prof. Dr. B. M. Trost danken wir auch an dieser Stelle für eine eingehende Diskussion. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Cassella-Farbwerken danken wir für Sachbeihilfen.

⁶⁾ S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. phys. Chem. **41**, 3863 (1964).

⁷⁾ A. W. Johnson, V. J. Hruby und J. L. Williams, J. Amer. chem. Soc. **86**, 918 (1964).

⁸⁾ V. Franzen und H. E. Driesen, Chem. Ber. **96**, 1881 (1963).

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Alle NMR-Spektren sind mit einem Jeol Minimar 100 aufgenommen (TMS innerer Standard). Es werden nur die Signale der Cyclopropylprotonen angegeben; auf Angabe weiterer, weniger charakteristischer Signale wird verzichtet.

Umsetzung von Tetramethylensulfid mit Benzylbromiden zu den Sulfonium-bromiden **1**

Allgemeine Vorschrift: Zu 0.1 mol des Benzylbromids in 80 ml Aceton läßt man 8.8 g (0.1 mol) Tetramethylensulfid (Tetrahydrothiophen) fließen und verschließt mit einem Schliffstopfen. Nach etwa 2 h kristallisieren die festen Salze aus; nach Absaugen und mehrfachem Waschen mit absol. Äther sind sie analysenrein.

Benzyl(tetramethylen)sulfonium-bromid (1a): Mit 17.1 g (0.1 mol) Benzylbromid. 25.4 g (98%) farblose, glänzende Kristalle vom Schmp. 113° (Lit.⁹): 113–115°.

$C_{11}H_{15}S]Br$ (259.2) Ber. C 50.97 H 5.83 Gef. C 50.58 H 5.61

(4-Brombenzyl)tetramethylensulfonium-bromid (1b): Mit 25.0 g (0.1 mol) 4-Brombenzylbromid. 32.5 g (96%) farblose, glänzende Kristalle vom Schmp. 133°.

$C_{11}H_{14}BrS]Br$ (338.1) Ber. C 39.07 H 4.17 Gef. C 39.31 H 4.40

Tetramethylen(4-nitrobenzyl)sulfonium-bromid (1c): Mit 21.6 g (0.1 mol) 4-Nitrobenzylbromid. 25.9 g (85%) gelbstichige, fast farblose glänzende Kristalle vom Schmp. 117°.

$C_{11}H_{14}NO_2S]Br$ (304.2) Ber. C 43.43 H 4.64 Gef. C 43.17 H 4.35

Umsetzung von Benzyl(tetramethylen)sulfonium-bromiden **1** mit polaren Doppelbindungssystemen bzw. Carbonylverbindungen in Gegenwart von *K-tert-Butylat*

Allgemeine Vorschrift: Unter Argon werden 10 mmol des Doppelbindungssystems (**3**, **8**, **14**) bzw. des Aldehyds mit 12 mmol **1** in 20 ml absol. Tetrahydrofuran suspendiert. Unter lebhaftem Rühren läßt man, ebenfalls unter Argon, in 30 min unter Eiskühlung eine Lösung von 2.2 g *K-tert-Butylat* in 25 ml absol. Tetrahydrofuran zutropfen, rührt noch 20 min bei Raumtemp. und gibt dann die Reaktionslösung langsam zu 250 ml Wasser, wobei man mit Eis/Kochsalz kühl hält. Nach etwa 2 h setzen sich die Reaktionsprodukte am Boden ab. Nach Dekantieren der wäßrigen Lösung werden sie in wenig Äthanol verrieben und bei 0° zur vollständigen Kristallisation gebracht. Ihre Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren. Die verwendeten Vinylsulfide **3** wurden nach l. c.¹⁰ dargestellt.

1-(4-Nitrobenzoyl)-2r,3t-diphenyl-1-(phenylthio)cyclopropan (5a): Aus 3.1 g (12 mmol) **1a** und 3.6 g (10 mmol) [1-(4-Nitrobenzoyl)-2-phenylvinyl]phenylsulfid. 3.5 g (78%) gelbe Kristalle vom Schmp. 135° (aus Äthanol). — NMR (CDCl₃): 1H (d) δ 4.10 ppm, 1H (d) 3.68, $J_{AB} = 7.9$ Hz.

$C_{28}H_{21}NO_3S$ (451.6) Ber. C 74.48 H 4.69 Gef. C 74.67 H 4.75

1-Benzoyl-2r-(4-bromphenyl)-3t-phenyl-1-(phenylthio)cyclopropan (5b): Aus 4.1 g (12 mmol) **1b** und 3.2 g (1-Benzoyl-2-phenylvinyl)phenylsulfid. 3.9 g (81%) farblose Kristalle vom Schmp. 185° (aus Äthanol). — NMR (CDCl₃): 1H (d) δ 4.06 ppm, 1H (d) 3.32, $J_{AB} = 7.9$ Hz.

$C_{28}H_{21}BrOS$ (485.5) Ber. C 69.28 H 4.36 Gef. C 69.47 H 4.39

⁹ M. Umehara, K. Kanai, H. Kitano und K. Fukui, Nippon Kagaku Zasshi **83**, 1060 (1962), C. A. **59**, 11398 d (1963).

¹⁰ F. Kröhnke, G. M. Ahrenholz und K. F. Gross, J. prakt. Chem. **11**, 256 (1960).

1-Benzoyl-2r,3t-diphenyl-1-(phenylthio)cyclopropan (5c): Aus 3.1 g (12 mmol) **1a** und 3.2 g (10 mmol) (1-Benzoyl-2-phenylvinyl)phenylsulfid. 3.7 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 195° (aus Äthanol). — NMR (CDCl₃): 1H (d) δ 4.09 ppm, 1H (d) 3.53, $J_{AB} = 7.9$ Hz.

C₂₈H₂₂OS (406.6) Ber. C 82.72 H 5.45 Gef. C 82.99 H 5.78

1-Benzoyl-2r-(4-nitrophenyl)-3t-phenyl-1-(phenylthio)cyclopropan (5d): Aus 3.6 g (12 mmol) **1c** und 3.2 g (10 mmol) (1-Benzoyl-2-phenylvinyl)phenylsulfid. 4.0 g (89%) gelbe Kristalle vom Schmp. 180° (aus Äthanol). — NMR (CDCl₃): 1H (d) δ 4.00 ppm, 1H (d) 3.25, $J_{AB} = 7.9$ Hz.

C₂₈H₂₁NO₃S (451.6) Ber. C 74.48 H 4.69 Gef. C 74.21 H 4.59

1r,2t-Dibenzoyl-3-phenylcyclopropan (12a): Aus 3.1 g (12 mmol) **1a** und 2.4 g (10 mmol) *trans*-1,2-Dibenzoyläthylen. 2.5 g (81%) farblose Nadeln vom Schmp. 114° (Lit.⁵⁾: 114–116°) (aus Cyclohexan). — NMR (CDCl₃): H_A (q) δ 3.76 ppm, H_B (t) 4.24, H_C (q) 3.53, $J_{AB} = 5.1$ Hz, $J_{AC} = 10.2$, $J_{BC} = 5.8$.

C₂₃H₁₈O₂ (326.4) Ber. C 84.64 H 5.56 Gef. C 84.87 H 5.70

1r,2t-Dibenzoyl-3-(4-bromphenyl)cyclopropan (12b): Aus 4.1 g (12 mmol) **1b** und 2.4 g (10 mmol) *trans*-1,2-Dibenzoyläthylen. 3.7 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 165° (aus Äthanol). — NMR (CDCl₃): H_A (q) δ 3.76 ppm, H_B (t) 4.20, H_C (q) 3.49, $J_{AB} = 4.9$ Hz, $J_{AC} = 9.7$, $J_{BC} = 5.9$.

C₂₃H₁₇BrO₂ (405.3) Ber. C 68.16 H 4.23 Gef. C 68.31 H 4.32

3-Benzoyl-1r,2t-diphenylcyclopropan (16): Aus 3.1 g (12 mmol) **1a** und 2.1 g (10 mmol) Benzylidenacetophenon. 2.4 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 142° (aus Methanol). — NMR (CDCl₃): H_A (q) δ 3.23 ppm, H_B (t) 3.60, H_C (q) 3.34, $J_{AB} = 6.7$ Hz, $J_{AC} = 9.6$, $J_{BC} = 5.8$.

C₂₂H₁₈O (298.4) Ber. C 88.56 H 6.08 Gef. C 88.52 H 6.21

2r-(4-Chlorphenyl)-3t-(4-nitrophenyl)oxiran (21a): Aus 3.6 g (12 mmol) **1c** und 1.4 g (10 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd. 2.3 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 126° (aus Äthanol). — NMR (CDCl₃): 1H (d) δ 3.94 ppm, 1H (d) 3.83, $J_{AB} = 2.0$ Hz.

C₁₄H₁₀ClNO₃ (275.7) Ber. C 60.99 H 3.66 Gef. C 60.73 H 3.52

2r-(4-Bromphenyl)-3t-(4-nitrophenyl)oxiran (21b): Aus 4.1 g (12 mmol) **1b** und 1.5 g (10 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd. 2.5 g (79%) gelbbraune Kristalle vom Schmp. 128° (aus Äthanol). — NMR (CDCl₃): 1H (d) δ 3.93 ppm, 1H (d) 3.82, $J_{AB} = 2.0$ Hz.

C₁₄H₁₀BrNO₃ (320.2) Ber. C 52.52 H 3.15 Gef. C 52.36 H 2.97