

Diastereomere Cyclopropane aus Benzylidensulfuranen und Chalkonen

Ingfried Stahl*^a, Sabine Schomburg^a und Hans Otto Kalinowski^b

Bereich Organische Chemie des Fachbereichs 19 der Universität/Gesamthochschule Kassel^a,
Heinrich-Plett-Str. 40, D-3500 Kassel, und

Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 Chemie der Universität Gießen^b,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 22. August 1983

Umsetzung der aus den Benzylsulfonium-bromiden **1** durch Deprotonierung erhaltenen Benzylidensulfurane **2** mit den im Aroylteil substituierten Chalkonen **3** ergibt die stereoisomeren Cyclopropane **4** und **5**, deren Stereochemie NMR-spektroskopisch aufgeklärt wird. Ein carbenischer Bildungsmechanismus von **4** und **5** wird experimentell ausgeschlossen.

Generation of Diastereomeric Cyclopropanes from Benzylidenesulfuranes and Chalcones

The reaction of the benzylidenesulfuranes **2**, available by deprotonation of the benzylsulfonium bromides **1**, with the chalcones **3**, which are substituted in the aroyl part, leads to the stereoisomeric cyclopropanes **4** and **5**. The stereochemistry of **4** and **5** is elucidated by spectroscopy. A carbenic mechanism of formation of **4** and **5** is excluded experimentally.

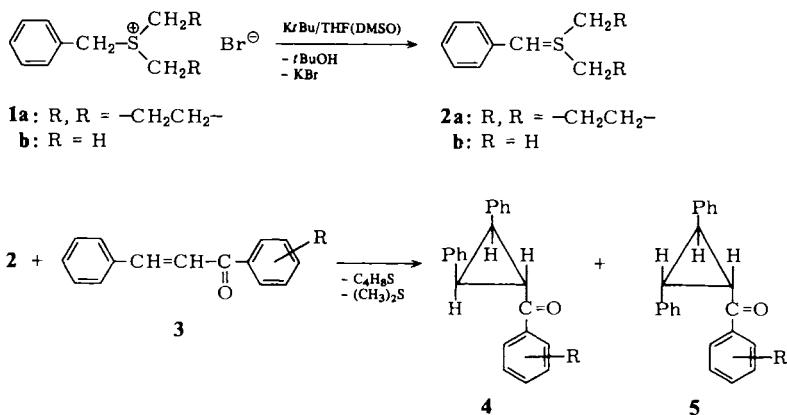
Die Umsetzung polarer Alkene mit Schwefel-Yliden¹⁾ ist neben Carben- oder Carbenoid-Additionen und der Simmons-Smith-Methode²⁾ die präparativ wertvollste Darstellungsvariante für Cyclopropane. Bei der Auswahl geeigneter Ylide sowie der Michael-Akzeptoren muß jedoch eine günstige Gleichgewichtslage hinsichtlich des thermodynamisch kontrolliert sich bildenden Cyclopropan angestrebt werden. Hochreaktive Ylide wie Dimethylsulfonium-methylid³⁾ führen nämlich in kinetisch kontrollierter Weise unter Addition an die Carbonylgruppe des vinylogenen Systems und nachfolgender 1,3-Eliminierung zu Oxiranen. Stabilisierte Sulfurane wie Dimethylsulfonium-phenacylid⁴⁾ ergeben dagegen in gewünschter Weise Acylcyclopropane. Bei dieser und ähnlichen weiteren Umsetzungen wurde der Stereochemie der gebildeten Cyclopropane große Aufmerksamkeit geschenkt. Die Cyclopropanbildung erfolgt lediglich – wenngleich durch äußere Faktoren beeinflussbar – *stereoselektiv* und führt somit zu Stereoisomerenmischen^{5–12)}. Demgegenüber ergibt eine Reihe von Tetramethylenbenzyliden nicht nur mit aktivierten Vinylsulfiden, sondern auch mit anderen polaren Alkenen wie Benzalacetophenon in hohen Ausbeuten *stereospezifisch* Cyclopropane¹³⁾.

Wir haben uns erneut mit den ungewöhnlichen und präparativ bedeutsamen stereospezifischen Cyclopropanthesen¹³⁾ befaßt, um die Faktoren zu ermitteln, die für die Stereospezifität der Reaktion verantwortlich sind. Als Sulfoniumylide setzten wir neben Tetramethylensulfonium-benzylid (**2a**) auch Dimethylsulfonium-benzylid (**2b**) ein.

Beide Sulfurane **2** wurden aus den zugrundeliegenden Benzylsulfonium-bromiden **1** durch Deprotonierung mit *K-tert*-butylat in wasserfreiem Tetrahydrofuran oder Dimethylsulfoxid erzeugt und bei 0°C in situ mit den im Aroylfragment substituierten Chalkonen **3** umgesetzt.

Um die Stereochemie der gebildeten Cyclopropane eindeutig festlegen zu können, haben wir in den Aroylteil der Chalkone **3** Methyl- und Methoxyreste eingeführt, die im ¹H-NMR-Spektrum scharfe Singulets geben. Dies führt darüber hinaus auch zu recht überschaubaren Cyclopropyl-¹H-NMR-Signalen, da aufgrund von Symmetriekriterien lediglich mit ABX- oder A₂B-Teilspektren zu rechnen ist.

Es gelang uns nicht, entsprechend Literaturvorschrift¹³⁾ aus **2a** und **3a** die dort angegebene Ausbeute für **5a** (82%) zu erreichen. Wir konnten lediglich 33% **5a** isolieren. Gesonderte Aufarbeitung der wäßrig-organischen Phase lieferte dann zusätzlich das diastereomere Cyclopropan **4a** (9%).



| 3-5 | a | b | c | d | e | f | g |
|-----|---|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| R | H | 4-CH ₃ | 3-CH ₃ | 2-CH ₃ | 4-OCH ₃ | 3-OCH ₃ | 2-OCH ₃ |

Tab. 1. Synthese von **4** und **5**; Aufarbeitung aus wäßrig-organischem Medium

| Ylid | Chalkon | Lösungs- mittel | Äquivalente <i>K-tert</i> -butylat | Ausb. ^{a)} | Isomeren- verhältnis 5 : 4 (%) |
|-----------|-----------|--------------------|---------------------------------------|---------------------|--|
| 2a | 3a | THF | 1 | 48 | 69:31 ^{b)} |
| 2a | 3a | DMSO | 1 | 20 ^{c)} | - ^{d)} |
| 2a | 3b | THF | 1 | 55 | 58:42 ^{e)} |
| 2a | 3b | DMSO | 1 | 74 | 55:45 ^{e)} |

^{a)} Gesamtausbeute beider Isomeren. — ^{b)} Das Verhältnis ist auf die analysenrein isolierten Produkte **5a**: **4a** bezogen. — ^{c)} Ausbeute von analysenreinem **5a**. — ^{d)} **4a** ließ sich nicht analysenrein gewinnen. — ^{e)} Das Verhältnis wurde ¹H-NMR-spektroskopisch durch Integration der CH₃-Signale des ¹H-NMR-spektroskopisch reinen Produktes bestimmt.

2a ist also keineswegs zur stereospezifischen Cyclopropanbildung mit Chalkon befähigt. Die Umsetzung erfolgt lediglich *stereoselektiv*, wie sich auch bei der Reaktion von **2a** mit weiteren Chalkonen **3** – sowohl in Tetrahydrofuran als auch Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel – zeigen ließ. Bis auf die Darstellung von **4b** und **5b** ist jedoch die präparative Aufarbeitung aus wäßrig-organischem Medium gemäß dem Verfahren in Lit.¹³⁾ sehr unbefriedigend, da die ausfallenden öligen Cyclopropane **4** und **5** besonders in Tetrahydrofuran sehr stark durch unumgesetztes **3** verunreinigt sind und sich nur äußerst aufwendig reinigen lassen (Tab. 1).

Um die Ausbeuten an **4** und **5** zu verbessern, wurde die experimentelle Methodik verändert. Da im polaren Medium mit einer allmählichen Dissoziation der Sulfoniumsalze **1a** und **b** in die Ausgangskomponenten Benzylbromid und Tetrahydrothiophen bzw. Dimethylsulfid zu rechnen ist, andererseits DMSO bei der Ylidsynthese von **2a** und **b** Arbeiten in homogener Phase ermöglicht – dieses ist in THF nicht der Fall – erzielten wir erwartungsgemäß bei rascher Versuchsführung (Zutropfen der *K-tert*-butylatlösung in 2 min) erheblich bessere Ausbeuten. DMSO wurde durch Vakuumdestillation entfernt. Die erhaltenen zäh-öiligen Rohprodukte kristallisierten in mehreren Fällen mit Ethanol und enthielten nach Dünnschichtchromatographie (DC) nur 5–10% **3**. Die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Ausbeuten von **4/5** liegen durchweg bei etwa 80–90%. Zum Teil erhebliche Ausbeuteverluste ergaben sich jedoch bei der Diastereomerenrennung.

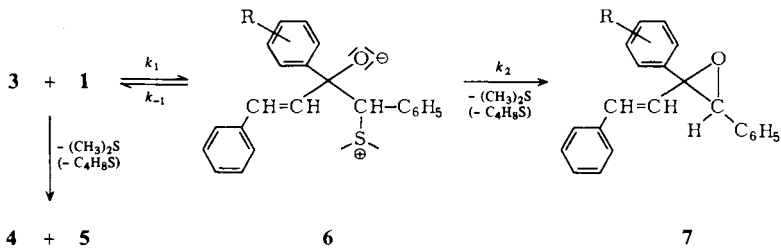
Tab. 2. Synthese von **4** und **5** via Vakuumdestillation von DMSO

| Ylid | Chalkon | Isomerenverhältnis 5:4 (% ^a) | Gesamtausb. ^{b)} (%) | Ausb. 5 ^{c)} (%) | Ausb. 4 ^{c)} (%) |
|-----------|-----------|---|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 2a | 3a | 50:50 ^{d)} | 60 | 34 | 26 |
| 2b | 3a | 70:30 ^{d)} | 60 | 44 | 8 |
| 2a | 3b | 50:50/50:50 ^{f)} | 52 | 36/26 ^{f)} | 10/8 ^{f)} |
| 2b | 3b | 70:30/70:30 ^{f)} | 56 | 37/48 ^{f)} | 5/– ^{f)} |
| 2a | 3c | 50:50 | 54 | 27 | 5 |
| 2b | 3c | 70:30 | 50 | 41 | 7 |
| 2a | 3d | 50:50 | 24 | 17 | – ^{e)} |
| 2b | 3d | 67:33 | 36 | 36 | – ^{e)} |
| 2a | 3e | 50:50 | 53 | 9 | 4 |
| 2b | 3e | 65:35 | 55 | 41 | 14 |
| 2a | 3f | 50:50 | 39 | 10 | – ^{e)} |
| 2b | 3f | 67:33 | 69 | 37 | – ^{e)} |
| 2a | 3g | 50:50 | 23 | – ^{e)} | 23 |
| 2b | 3g | 70:30 | 6 | – ^{e)} | 6 |

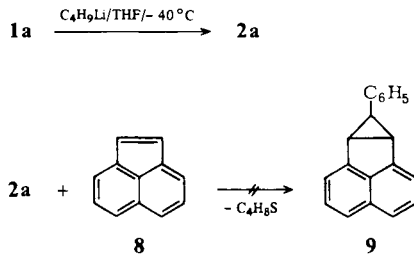
^{a)} Isomerenverhältnis aus Flächenverhältnissen der CH₃-Singulets im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. – ^{b)} Zusammengefaßte Ausbeute der kristallisierten und analysenreinen Cyclopropane **4/5**. – ^{c)} Ausbeuten der getrennten und isomerenreinen Cyclopropane. – ^{d)} Isomerenverhältnis durch Integration der Phenyl-¹H-NMR-Signale abgeschätzt. – ^{e)} Diese Diastereomeren konnten nicht in spektroskopisch reiner Form isoliert werden, ihre Strukturabsicherung mittels ¹H- und ¹³C-NMR war jedoch möglich. – ^{f)} Durch Phasentransferreaktion erhalten (siehe exp. Teil).

Die in allen untersuchten Fällen erfolgende glatte Cyclopropanierung der Chalkone **3** mit den Sulfuranen **2** ist durchaus nicht selbstverständlich, da Sulfonium-benzylide als

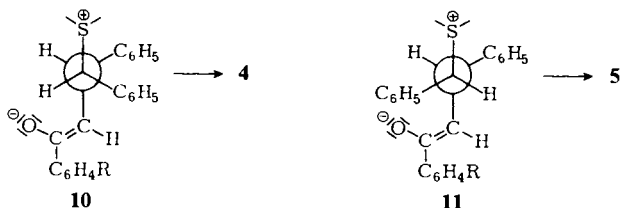
Ylide „mittlerer Reaktivität“ auch Carbonylgruppen unter Oxiranbildung angreifen können^{14,15}). Wie die Umsetzungen **2** + **3** → **4** + **5** jedoch deutlich zeigen, resultiert bei den Yliden **2** infolge Resonanzstabilisierung durch den Phenylsubstituenten eine im Vergleich zu „einfachen“ Alkylden verminderte Additions-geschwindigkeit an Carbonylfunktionen über **6** zu **7**, vielmehr bilden sich thermodynamisch kontrolliert die konjugaten Additionsprodukte, die Cyclopropane **4** und **5**. Die sekundäre Natur des Ylidkohlenstoffs (raumerfüllender Phenylsubstituent) dürfte überdies zu einer erheblichen Verringerung der zu Oxirane **7** führenden 1,3-Eliminierungsgeschwindigkeit k_2 führen.



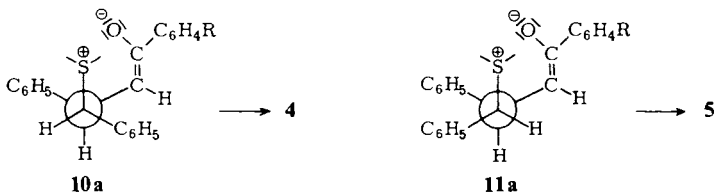
Einen carbenischen Verlauf der Bildung von **4** und **5** konnten wir experimentell ausschließen. Deprotoniert man z. B. das Sulfoniumsalz (THF/ -40°C) mit *n*-Butyllithium und fügt als Abfangreagenz für Carben Acenaphthylen (**8**) zu, so läßt sich lediglich unverändertes **8** zurückgewinnen. Eine Carbenabfangreaktion zu **9** wurde dagegen nicht beobachtet¹⁶).



In Analogie zu Reaktionen anderer Sulfonium-ylide^{4,17,18}) ist daher bei den von uns durchgeführten Cyclopropanierungen mit **2** ein zwitterionischer Mechanismus über die 1,4-Betaine **10** und **11** anzunehmen. Aus der qualitativ abschätzbaren Zerfallsgeschwindigkeit von **10** und **11** zu den Cyclopropanen läßt sich auch das Isomerenverhältnis **5** : **4** ableiten. Betain **11** verfügt infolge der *trans*-Position der beiden raumerfüllenden Phenylgruppen über weniger ekliptische Wechselwirkungen als Betain **10** und zerfällt somit auch rascher zum Cyclopropan. Somit sollten die *r*-1-Benzoyl-*c*-2,*t*-3-diphenylcyclopropane **5** in gegenüber **4** größerer Ausbeute entstehen, was bei der Umsetzung des Ylids **2b** auch tatsächlich der Fall ist.



Überraschenderweise jedoch ergibt sich mit Benzylid **2a** keine stereoselektive Cyclopropanbildung. In allen untersuchten Fällen resultiert ein Produktverhältnis 50:50. Offensichtlich beeinflusst daher der raumerfüllende Tetrahydrothiopheniumrest in **2a** die Stereochemie der Cyclopropanierung. Wir erklären diese Befunde auf der Basis der zu den Betainen **10** und **11** rotameren Zwitterionen **10a** und **11a**, die eine Aussage über die relative thermodynamische Stabilität von **10** und **11** zu treffen ermöglicht.



In den Newman-Formeln **10a** und **11a**, den stabilsten Konformationen der Diastereomeren **10** und **11**, befindet sich das Enolat-Ion nahe beim Sulfoniumzentrum, um die Ladungstrennung zu minimalisieren. Die geringsten ekliptischen Wechselwirkungen resultieren jedoch hier bei dem zu **4** führenden Rotameren **10**. Die relative thermodynamische Stabilität von **10a** im Vergleich zu **11a** dürfte allerdings durch den sterisch anspruchsvollen Tetrahydrothiopheniumrest gegenüber der wenig raumerfüllenden Dimethylsulfoniumgruppierung deutlich vergrößert sein, so daß in verstärktem Maße via Betain **10** Bildung der *r*-1-Benzoyl-*t*-2,*t*-3-diphenylcyclopropane **4** erfolgen kann.

Eine eventuell zu vermutende Isomerisierung der Cyclopropane in basischem Medium^{19,20} wurde ausgeschlossen. So ließen sich z. B. sowohl **4b** als auch **5b** jeweils unverändert nach mehrstündigem Erhitzen mit überschüssigem Natriummethanolat in Methanol zurückgewinnen²¹).

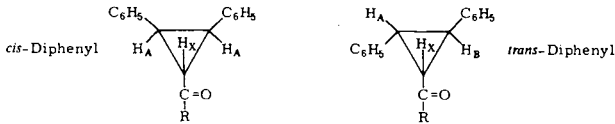
Die Stereochemie der Cyclopropane **4** und **5** (die Bildung von *all-cis*-Produkten kann aus räumlichen Gründen ausgeschlossen werden) haben wir ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch aufgeklärt.

Die durch Spinsimulation mit Hilfe des LAOCOON-3-Programms optimierten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Die *cis*-Derivate bilden ein A₂B- bzw. A₂X-Spinsystem, die *trans*-Derivate ein ABX-Spinsystem mit einer Ausnahme, dem (2-Methylbenzoyl)-*trans*-diphenylcyclopropan **5d**. Hier beobachtet man anstatt des erwarteten ABX- ein A₂B-Spinsystem. Die Analyse dieses Systems liefert dementsprechend für *J*_{AX} und *J*_{BX} einen Mittelwert von 6.3 Hz anstatt ca. 5 Hz für *J*_{AX} bzw. *J*_{BX}. Erwähnenswert ist die Kopplungskonstante *J*_{AB} in

den *trans*-Derivaten, die ca. 2–3 Hz größer ist als die entsprechenden Kopplungskonstanten²²⁾ in Benzoylcyclopropan oder Phenylcyclopropan. Diagnostisch wertvoll für die Zuordnung der diastereomeren Cyclopropane **4** und **5** ist auch die Arylprotonenresonanz der direkt am Dreiring gebundenen Phenylringe. Bei den *cis*-Diphenylcyclopropanen **4** erhält man aus Symmetriegründen (Spiegelebene) ein breites, nicht aufgelöstes Signal, während die *trans*-Produkte **5** deren zwei ergeben (60 MHz).

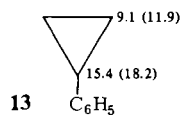
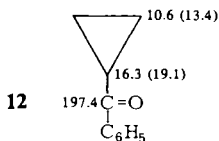
Tab. 3. Durch Spinsimulation (LAOCOON-Programm) optimierte ¹H-NMR-spektroskopische Daten der 1-Benzoyl-2,3-diphenylcyclopropan-Derivate (60 MHz, int. Lock, CDCl₃)



| Cyclopropan | δ_A | δ_B | δ_X [ppm] | J_{AB} | J_{AX} | J_{BX} [Hz] |
|-------------|------------|------------|------------------|----------|----------|---------------|
| 4a | | 3.296 | 3.526 | — | | 5.1 |
| 5a | 3.220 | 3.328 | 3.600 | 9.4 | 7.4 | 5.0 |
| 4b | | 3.27 | 3.52 | — | | 5.3 |
| 5b | 3.16 | 3.29 | 3.59 | 9.4 | 7.1 | 5.3 |
| 4c | | 3.288 | 3.531 | — | | 5.2 |
| 5c | 3.19 | 3.30 | 3.58 | 9.7 | 7.0 | 5.3 |
| 4d | | — | | — a) | | |
| 5d | 3.120 | 3.120 | 3.531 | | 6.3 | 6.3 |
| 4e | | 3.256 | 3.473 | — | | 5.2 |
| 5e | 3.456 | 3.568 | 3.871 | 9.6 | 7.2 | 5.0 |
| 4f | | — | | — a) | | |
| 5f | 3.24 | 3.32 | 3.60 | 9.4 | 7.5 | 4.8 |
| 4g | | 3.268 | 3.665 | — | | 5.0 |
| 5g | — | — | — | — | — | — |

a) In diesen Fällen war die exakte Ermittlung der ¹H-NMR-Parameter nicht möglich, da die Reindarstellung der Produkte scheiterte.

Die ¹³C-chemischen Verschiebungen sind in Tab. 4 aufgeführt. Die *cis*-Derivate zeigen im Bereich 30–40 ppm zwei Signale für die Ringkohlenstoffatome, die *trans*-Verbindungen dagegen drei Signale. Das Signal für das C-Atom, das die Benzoylgruppe trägt, ist gegenüber denen, die die Phenylgruppen tragen, in den *trans*-Derivaten **5** stärker zu hohem Feld verschoben als in den *cis*-Derivaten **4** (siehe Tab. 4). Dies ist auf die sterische Wechselwirkung der Phenyl- und Benzoylgruppe, die vermutlich mit einer Aufweitung der Valenzwinkel verbunden ist, zurückzuführen.



In den *cis*-Verbindungen läßt sich eine entsprechende Wechselwirkung zwischen den beiden Phenylringen postulieren, so daß hier besonders die C-1-Atome der Phenylringe betroffen sind (vgl. 5. Spalte in Tab. 4). Die δ -Werte der C=O-Gruppe zeigen diesen Sachverhalt (*trans* Hochfeld gegenüber *cis*) ebenfalls. Die Zuordnung von C-2 und C-3 kann mit dem gleichen sterischen Argument getroffen werden: Das C-2-Signal ist in den *trans*-Verbindungen gegenüber dem C-3-Signal zu hohem Feld verschoben. Benutzt man die δ -Werte von Benzoylcyclopropan (**12**)²³⁾ und Phenylcyclopropan (**13**)²⁴⁾ als Grundwerte für ein Substituenteninkrementensystem (die $\Delta\delta$ -Werte sind in den Formelbildern in Klammern angegeben), so zeigt sich, daß eine Additivität der Inkremente nicht gegeben ist. Für das Benzoyldiphenylcyclopropan **4a** bzw. **5a** ergeben sich ohne sterische Korrekturfaktoren für die Ring-C-Atome δ -Werte von 42.9 (C-1) und 43.5 (C-2/3). Die Reihenfolge wird zwar richtig wiedergegeben, die Abweichungen betragen jedoch bis zu 13 ppm. Möglicherweise ist daher die Wechselwirkung zwischen Benzoyl- und Phenylgruppe stärker als die zwischen den beiden Phenylringen.

Tab. 4. ¹³C-chemische Verschiebungen der 1-Benzoyl-2,3-diphenylcyclopropan-Derivate (*T* = 29°C, Lösungsmittel CDCl₃)

| | δ_{C-1} | $\delta_{C-2/C-3}$ | | $\delta_{C=O}$ | δ -Werte anderer C-Atome |
|-----------|----------------|--------------------|------|----------------|---|
| 4a | 32.3 | 36.3 | | 198.4 | 136.2; 133.1; 128.9; 128.7; 128.2; 128.1; 128.0; 126.9 |
| 5a | 29.9 | 36.5 | 37.9 | 194.8 | 140.1; 138.5; 135.6; 132.7; 129.1; 128.7; 128.5; 128.1; 126.9 |
| 4b | 32.0 | 36.0 | | 197.9 | 143.8; 136.2; 135.2; 129.3; 128.9; 128.2; 128.0; 126.4; 21.6 |
| 5b | 29.6 | 36.3 | 37.6 | 194.3 | 143.4; 140.1; 135.8; 135.6; 129.1; 129.0; 128.5; 128.2; 128.0; 126.8; 126.6; 21.5 |
| 4c | 32.3 | 36.3 | | 198.6 | 138.5; 137.8; 136.2; 133.9; 129.0; 128.6; 128.0; 126.5; 125.5; 21.4 |
| 5c | 29.9 | 36.5 | 37.8 | 194.9 | 140.1; 138.4; 138.1; 135.6; 133.5; 129.1; 128.6; 128.4; 128.1; 126.8; 126.7; 125.4; 21.3 |
| 4d | 35.3 | 36.5 | | 202.3 | 139.2; 137.3; 136.0; 131.1; 128.9; 128.4; 127.7; 126.5; 125.8; 20.9 |
| 5d | 30.3 | 38.6 | 39.7 | 198.2 | 139.9; 139.4; 137.6; 135.5; 131.6; 130.9; 129.2; 128.6; 128.5; 128.1; 126.9; 126.7; 125.6; 20.5 |
| 4e | 31.9 | 35.9 | | 196.5 | 163.6; 136.4; 130.8; 130.4; 129.0; 128.0; 126.5; 113.8; 55.3 |
| 5e | 29.5 | 36.2 | 37.2 | 193.1 | 163.3; 140.3; 135.9; 131.5; 130.3; 129.1; 128.6; 128.1; 126.9; 126.8; 126.6; 113.7; 55.3 |
| 4f | 32.4 | 36.3 | | 198.1 | 160.0; 139.1; 136.1; 129.7; 128.9; 128.4; 126.5; 119.4; 112.6; 55.3 |
| 5f | 30.1 | 36.5 | 37.9 | 194.7 | 159.8; 140.0; 139.8; 135.6; 129.5; 129.1; 128.6; 128.1; 126.9; 126.7; 120.8; 119.2; 112.3; 55.3 |
| 4g | 36.7 | 36.7 | | 200.8 | 158.8; 136.7; 133.4; 130.3; 129.0; 127.9; 126.3; 120.8; 111.6; 55.5 |
| 5g | 30.9 | 38.3 | 40.5 | 197.0 | 55.5; - ^{a)} |

^{a)} Infolge Verunreinigung des vermessenen Rückstandes wird auf die Angabe der Aryl-C-Resonanz verzichtet.

Infrarotspektroskopisch lassen sich Cyclopropane nicht immer zuverlässig identifizieren^{25,26}. Diagnostisch am wertvollsten dürfte jedoch die Dreiring-Deformations-schwingung sein, die wir bei allen synthetisierten Cyclopropanen **4** und **5** im Bereich von 1000 bis 1030 cm^{-1} als relativ starke Absorptionsbande fanden. Nicht in allen Fällen jedoch erschien die Bande bei 810–825 cm^{-1} . In Übereinstimmung zur Beobachtung anderer Autoren^{27–30} findet man bei **4** und **5** aber die im Vergleich zu den entsprechenden aliphatischen Ketonen herabgesetzte Carbonylfrequenz, die stets bei etwa 1650 cm^{-1} auftritt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln. Dank gilt auch dem *Hochschulrechenzentrum* der Universität Gießen für Computerzeit sowie Herrn Dr. R. Manske für die Aufnahme einiger ¹³C-NMR-Spektren und Fräulein G. Hummel für Hilfe bei den analytischen Bestimmungen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte Acculab 1 und 4 der Firma Beckman; Gerät 4250 der Firma Beckman. – ¹H-NMR-Spektren: Gerät Varian EM 360 A mit internem Lock (TMS als Locksubstanz); Gerät Varian EM 360 (60 MHz). – ¹³C-NMR-Spektren: Gerät Varian XL-100/12 (25.2 MHz; breitbandenkoppelt; 5-mm-Röhrchen: SW = 6500 Hz; AT = 0.8 s; Anzahl der Pulse je nach Konzentration: 4000–12000); Gerät Varian CFT-20. – C,H,N-Bestimmungen: Verbrennungsapparatur EA-410-0 der Firma Heraeus. – Präparative Dünnschichtchromatographie: Autoliner 75 nach Stahl der Firma Desaga.

1. *Allgemeines Darstellungsverfahren für die Chalkone 3 durch Aldolkondensation*: Zur Lösung von 21.2 g (0.200 mol) frisch destilliertem Benzaldehyd und 0.200 mol des jeweiligen monosubstituierten Acetophenons in 150 ml Methanol tropft man unter Rühren eine Lösung von 2.0 g (35.6 mol) Kaliumhydroxid in 5 ml Wasser. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird mit Eisessig neutralisiert. Feste Reaktionsprodukte werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und umkristallisiert. Ölige Phasen werden nach vorausgegangenem Verdünnen des Ansatzes mit 300 ml Wasser mit Chloroform extrahiert und nach Waschen mit Wasser, Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr destillativ aufgearbeitet.

2. *1-(4-Methylphenyl)-3-phenyl-2-propenon (3b)*: Aus 21.2 g (0.200 mol) Benzaldehyd und 26.84 g (0.200 mol) 4-Methylacetophenon: 39.0 g (88%) gelbe Kristalle vom Schmp. 75 °C (aus Petrolether 50–70 °C) (Lit.³¹) 75 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.00–7.18 (m, 11 H, C₆H₅, C₆H₄, CH=CH), 2.43 (s, 3 H, CH₃). – IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O).

3. *1-(3-Methylphenyl)-3-phenyl-2-propenon (3c)*: Aus 21.2 g (0.200 mol) Benzaldehyd und 26.84 g (0.200 mol) 3-Methylacetophenon: 18.8 g (42%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 59 °C (aus Petrolether 50–70 °C) (Lit.³²) 61 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.00–7.41 (m, 11 H, C₆H₅, C₆H₄, CH=CH), 2.48 (s, 3 H, CH₃). – IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O).

4. *1-(2-Methylphenyl)-3-phenyl-2-propenon (3d)*: Aus 21.2 g (0.200 mol) Benzaldehyd und 26.84 g (0.200 mol) 2-Methylacetophenon: 19.6 g (44%) goldgelbes Öl vom Sdp. 197 °C/7 Torr (Lit.³²) 209–211 °C/19 Torr). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.70–6.95 (m, 11 H, C₆H₅, C₆H₄, CH=CH), 2.43 (s, 3 H, CH₃). – IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O).

5. *1-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-2-propenon (3e)*: Aus 21.2 g (0.200 mol) Benzaldehyd und 30.04 g (0.200 mol) 4-Methoxyacetophenon: 44.0 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 108 °C (aus Petrolether) (Lit.³³) 106–107 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.07–6.86 (m, 11 H, C₆H₅, C₆H₄, CH=CH), 3.86 (s, 3 H, OCH₃). – IR (KBr): 1660 cm^{-1} (C=O).

6. *1-(3-Methoxyphenyl)-3-phenyl-2-propenon (3f)*: Aus 21.2 g (0.200 mol) Benzaldehyd und 30.04 g (0.200 mol) 3-Methoxyacetophenon: 30 g (63%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 182°C/0.1 Torr (Lit.³⁴) 236–238°C/12 Torr). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.71–6.90 (m, 11 H, C₆H₅, C₆H₄, CH=CH), 3.78 (s, 3H, OCH₃). – IR (KBr/Nujol): 1680 cm⁻¹ (C=O).

7. *1-(2-Methoxyphenyl)-3-phenyl-2-propenon (3g)*: Aus 21.2 g (0.200 mol) Benzaldehyd und 30.04 g (0.200 mol) 2-Methoxyacetophenon: 22 g (46%) goldgelbes Öl vom Sdp. 160°C/0.01 Torr (Lit.³⁴) 226°C/11.5 Torr). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.79–6.85 (m, 11 H, C₆H₅, C₆H₄, CH=CH), 3.81 (s, 3H, OCH₃). – IR (KBr): 1640 cm⁻¹ (C=O).

8. *1-Benzyltetrahydrothiophenium-bromid (1a)*: Zur Lösung von 44.1 g (0.500 mol) Tetrahydrothiophen in 500 ml Aceton werden 85.5 g (0.500 mol) Benzylbromid gegeben. Die nach einiger Zeit unter Rühren bei Raumtemp. ausfallenden farblosen nadelförmigen Kristalle werden nach 12 h abgesaugt, mit absol. Ether gewaschen und bei 12 Torr über P₄O₁₀ getrocknet. Das Rohprodukt (Schmp. 114°C) ist bereits von hinreichender analytischer Reinheit und wurde zumeist direkt für die Cyclopropanierungsreaktionen eingesetzt. Geringfügige Verbesserung des Schmelzpunktes durch Umfällen aus heißem Ethanol und nachfolgender Abkühlung und Zugabe von wenig absol. Ether bis zur beginnenden Kristallisation: 105 g (81%) farblose Nadeln vom Schmp. 117–119°C (Lit.³⁵) 113–115°C). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.15–2.39 (m, 4H, CH₂CH₂), 3.43–3.71 (m, 4H, SCH₂), 4.80 (s, 2H, PhCH₂), 7.46–7.69 (m, 5H, C₆H₅). – IR (KBr): 3100–2820 cm⁻¹ (Aryl-H, CH₂).

9. *Benzyl dimethylsulfonium-bromid (1b)*: 85.5 g (0.500 mol) Benzylbromid und 31.1 g (0.5 mol) Dimethylsulfid werden gemäß Verfahren 8. in 300 ml Aceton 24 h stehengelassen. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit absol. Ether gewaschen und bei 12 Torr über P₄O₁₀ getrocknet. Das Rohprodukt ist bereits analysenrein. Es ist stark hygroskopisch und wird unter Argon aufbewahrt: 103.8 g (89%) farblose Nadeln vom Schmp. 102°C (Lit.³⁶) 99–99.5°C). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.02 (s, 6H, CH₃), 5.02 (s, 2H, CH₂), 7.43–7.72 (m, 5H, C₆H₅). – IR (KBr): 3060–2820 cm⁻¹ (Aryl-H, CH₂).

10. *Allgemeines Verfahren zur Cyclopropan-synthese mit Aufarbeitung aus wäßrig-organischem Medium*¹³: Zu einer Lösung bzw. Suspension von je 10 mmol des Sulfoniumsalzes **1a** und des Chalkons **3** in 30 ml THF oder DMSO läßt man langsam unter Rühren (0°C) eine Lösung von 1.12 g (10 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml des gleichen Lösungsmittels tropfen. Man rührt noch 15 min unter Kühlen mit Eis/Wasser, anschließend 2 h bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird in 250 ml Wasser gegossen. Kristallin ausfallende Produkte werden abgesaugt, ölige zunächst durch Dekantieren der überstehenden Lösung abgetrennt. In jedem Falle werden aber auch die wäßrig-organischen Phasen zweimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformextrakte werden zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Eindampfen dieser Phase i. Vak. (Rotationsverdampfer, 12 Torr) und nachfolgende Lösungsmittelrest-Entfernung bei 0.1 Torr ergibt ölige oder partiell kristalline Produkte. Alle festen oder öligen Produkte werden ¹H-NMR-spektroskopisch begutachtet sowie mittels DC (Kieselgel GF₂₅₄, Elutionsmittel CHCl₃) untersucht. Als Referenzverbindungen bei der DC werden auch jeweils die Ausgangschalkone **3** aufgetragen. Analytische Cyclopropanproben erhält man durch sorgfältiges Umkristallisieren der Rohprodukte aus Ethanol, ggf. mit Animpfen.

11. *Phenyl(c-2,t-3-diphenylcycloprop-r-1-yl)methanon (5a) aus THF/H₂O*: Aus 5.18 g (20 mmol) **1a** und 4.17 g (20 mmol) **3a**: 1.99 g (33%) farblose Nadeln vom Schmp. 153°C (Lit.¹³) 142°C) (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.22 (dd, J_{AB} = 9.4, J_{AX} = 7.4 Hz, 1H, H_A von ABX-System des Cyclopropanringes), 3.32 (dd, J_{AB} = 9.4, J_{BX} = 5.0 Hz, 1H, H_B), 3.60

(t, $J_{AX} = 7.4$, $J_{BX} = 5.0$ Hz, 1H, H_X), 6.80–7.93 (m, 15H, Aromaten-H). – IR (KBr): 1670 (C=O), 1600, 1580, 1500 (Aryl), 1020 (δ Cyclopropanring), 960 cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$ (298.4) Ber. C 88.57 H 6.08 **5a**: Gef. C 88.68 H 6.04
4a: Gef. C 88.56 H 6.28

12. *Phenyl(t-2,t-3-diphenylcycloprop-r-1-yl)methanon (4a) aus THF/H₂O*: Die wie unter 10. beschriebene Aufarbeitung des Chloroformextraktes von Versuch 11. führt nach mehrfachem Umkristallisieren aus wenig Ethanol bis zur Schmelzpunkt Konstanz zu analytisch reinem **4a**: 0.88 g (15%) farbloses derbkristallines Produkt vom Schmp. 89 °C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 3.29$ (A_2 -Teil des A_2B -Spinsystems, $J_{AB} = 5.1$ Hz, 2H, Cyclopropyl- H_A), 3.52 (B -Teil des A_2B -Systems, $J_{AB} = 5.1$ Hz, 1H, Cyclopropyl- H_B), 6.83–8.22 (m, 15H, Aromaten-H). – IR (KBr): 1660 (C=O), 1600, 1580, 1500 (Aryl), 1010 (δ Cyclopropanring), 880 cm^{-1} .

13. **5a aus DMSO/H₂O**: Aus 2.59 g (10 mmol) **1a** und 2.08 g (10 mmol) **3a**: 0.61 g (20%) farblose Nadeln vom Schmp. 152–153 °C (aus Ethanol). Die spektroskopischen Daten entsprechen dem unter 11. beschriebenen Produkt. Das isomere **4a** war nicht rein isolierbar.

14. *(4-Methylphenyl)(c-2,t-3-diphenylcycloprop-r-1-yl)methanon (5b) aus THF/H₂O*: Aus 2.59 g (10 mmol) **1a** und 2.22 g (10 mmol) **3b**: 1.72 g (55%) ¹H-NMR-spektroskopisch reines Cyclopropangemisch beim Verreiben mit Ethanol (**5b**:**4b** = 58:42). Umkristallisieren aus Ethanol unter ¹H-NMR-Kontrolle ergibt analysenreines **5b**: 0.52 g (17%) farblose Nadeln vom Schmp. 117 °C aus Ethanol oder Dichlormethan/Petrolether (40–60 °C). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.27$ (s, 3H, CH_3), 3.16 (dd, $J_{AB} = 9.4$, $J_{AX} = 7.1$ Hz, 1H, H_A von ABX-System des Cyclopropanringes), 3.29 (d von d, $J_{AB} = 9.4$, $J_{BX} = 5.3$ Hz, 1H, H_B), 3.59 (t, $J_{AX} = 7.1$, $J_{BX} = 5.3$ Hz, 1H, H_X), 6.97–7.96 (m, 14H, Aryl-H). – IR (KBr): 1670 (C=O), 1605, 1490 (Aryl), 1020 (δ Cyclopropanring), 870 cm^{-1} .

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$ (312.4) Ber. C 88.43 H 6.45 **5b**: Gef. C 88.49 H 6.54
4b: Gef. C 88.16 H 6.58

15. *(4-Methylphenyl)(t-2,t-3-diphenylcycloprop-r-1-yl)methanon (4b) aus THF/H₂O*: Aus den Mutterlaugen von Experiment 14. wird nach Animpfen mit authentischem **4b** und wiederholtem Umkristallisieren bis zur Schmelzpunkt Konstanz analysenreines **4b** erhalten: 0.25 g (8%) farblose derbe Kristalle vom Schmp. 94 °C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.40$ (s, 3H, CH_3), 3.27 (A_2 -Teil des A_2B -Spinsystems, $J_{AB} = 5.3$ Hz, 2H, Cyclopropyl- H_A), 3.52 (B -Teil des A_2B -Systems, $J_{AB} = 5.3$ Hz, 1H, Cyclopropyl- H_B), 6.87–8.13 (m, 14H, Aryl-H). – IR (KBr): 1660 (C=O), 1610, 1580, 1500 (Aryl), 1030 (δ Cyclopropanring), 870 cm^{-1} .

16. **5b aus DMSO/H₂O**: Aus 2.59 g (10 mmol) **1a** und 2.22 g (10 mmol) **3b**. Der wäßrig-organische Ansatz bleibt 4 d stehen und wird dann aufgearbeitet, da in diesem Zeitraum bessere Kristallisation erfolgt: 2.31 g (74%) blaßgelbe ¹H-NMR-spektroskopisch reine Kristallmasse (Verhältnis **5b**:**4b** = 55:45), die mehrfach aus Ethanol umkristallisiert wird: 0.69 g (22%) farblose Nadeln vom Schmp. 114–116 °C (aus Ethanol). Die spektroskopischen Daten entsprechen dem unter 14. beschriebenen Produkt.

17. **4b aus DMSO/H₂O**: Aus den unter 16. erhaltenen Mutterlaugen nach Animpfen mit authentischem **4b**: 0.16 g (5%) farblose derbe Kristalle vom Schmp. 92–94 °C (aus Ethanol). Spektroskopische Daten wie unter 15.

18. *Allgemeines Verfahren zur Synthese von 4 und 5 unter Vakuumdestillation von DMSO*: Die Lösung von je 20 mmol des Chalkons **3** und des Sulfoniumsalzes **1** in 50 ml trockenem DMSO wird unter kräftigem Rühren bei 0 °C in 1–2 min mit einer Lösung von 2.24 g (20 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml DMSO versetzt. Es entstehen gelbliche bis orangefarbene Lösungen. Man rührt 30 min bei 0 °C weiter, läßt auf Raumtemp. kommen und destilliert dann das DMSO bei

40–50 °C/0.1 Torr ab. Der Rückstand wird mit 150 ml Chloroform aufgenommen, ungelöstes Kaliumbromid wird abgesaugt und die organische Phase bis zu viermal mit je 100 ml Wasser gewaschen, um restliches DMSO vollständig zu entfernen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wird bei 12 Torr eingedampft, vollständige Entfernung des Lösungsmittels wird bei 0.1 Torr erreicht. Die zum meist öligen Rohprodukte kristallisieren beim Verreiben mit Ethanol und werden durch mehrfaches Umkristallisieren zu den isomerenreinen Cyclopropanen **4** und **5** (Kriterien: Schmelzpunkt-konstanz, 1H -NMR und DC) aufgearbeitet.

19. **5a aus 1a**: Aus 5.18 g (20 mmol) **1a** und 4.16 g (20 mmol) **3a**: 2.02 g (34%) farblose Nadeln vom Schmp. 153 °C (aus Ethanol). Spektroskopische Daten wie unter 11.

20. **4a aus 1a**: Durch kontrollierte Aufarbeitung der Mutterlaugen von Versuch 19.: 1.56 g (26%) derbe farblose Kristalle vom Schmp. 94 °C (aus Ethanol). Spektroskopische Daten wie unter 12.

21. **5a aus 1b**: Nach Verfahren 18. aus 4.66 g (20 mmol) **1b** und 4.16 g (20 mmol) **3a**: 2.61 g (44%) farblose Nadeln vom Schmp. 153 °C (aus Ethanol). Spektroskopische Daten wie unter 11.

22. **4a aus 1b**: Aus den Mutterlaugen des Versuchs 21. durch wiederholtes Umkristallisieren: 0.46 g (8%) farblose Kristalle vom Schmp. 94 °C (aus Ethanol). Spektroskopische Daten wie unter 12.

23. **5b aus 1a**: Nach Verfahren 18. aus 5.18 g (20 mmol) **1a** und 4.45 g (20 mmol) **3b**: 2.26 g (36%) farblose Nadeln vom Schmp. 115–117 °C (aus Ethanol). Spektroskopische Daten wie unter 14.

24. **4b aus 1a**: Aus den Mutterlaugen des Experimentes 23.: 0.63 g (10%) derbe Kristalle vom Schmp. 92–94 °C (aus Ethanol). Spektroskopische Parameter wie unter 15.

25. **5b aus 1b**: Nach Verfahren 18. aus 4.66 g (20 mmol) **1b** und 4.45 g (20 mmol) **3b**: 2.32 g (37%) farblose Nadeln vom Schmp. 117 °C (aus Ethanol). Daten wie unter 14.

26. **4b aus 1b**: Aus den Mutterlaugen von 25.: 0.16 g (5%) derbes kristallines Produkt vom Schmp. 93–94 °C (aus Ethanol). Spektren wie unter 15.

27. *(3-Methylphenyl)(c-2,t-3-diphenylcycloprop-r-1-yl)methanon (5c) aus 1a*: Nach Vorschrift 18. aus 5.18 g (20 mmol) **1a** und 4.45 g (20 mmol) **3c**: 1.68 g (27%) farblose Kristalle vom Schmp. 101 °C (aus Ethanol). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.26 (s, 3H, CH_3), 3.19 (dd, J_{AB} = 9.7, J_{AX} = 7.0 Hz, 1H, H_A von ABX-System des Cyclopropanringes), 3.30 (dd, J_{AB} = 9.7, J_{BX} = 5.3 Hz, 1H, H_B), 3.58 (t, J_{AX} = 7.0, J_{BX} = 5.3 Hz, 1H, H_X), 6.90–7.72 (m, 14H, Aryl-H). – IR (KBr): 1670 (C=O), 1610, 1590 (Aryl), 1030 (δ Cyclopropanring), 830 cm^{-1} .

$C_{23}H_{20}O$ (312.4) Ber. C 88.43 H 6.45 **5c**: Gef. C 88.59 H 6.49
4c: Gef. C 88.49 H 6.52

28. *(3-Methylphenyl)(t-2,t-3-diphenylcycloprop-r-1-yl)methanon (4c) aus 1a*: Aus den Mutterlaugen von Versuch 27. durch wiederholtes Umkristallisieren: 0.31 g (5%) farbloses Pulver vom Schmp. 75 °C (aus Ethanol). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.43 (s, 3H, CH_3), 3.28 (A_2B -Teil des A_2B -Systems, J_{AB} = 5.2 Hz, 2H, H_A des Cyclopropanringes), 3.53 (B-Teil des A_2B -Systems, J_{AB} = 5.2 Hz, 1H, H_B), 6.83–8.08 (m, 14H, Aryl-H). – IR (KBr): 1650 (C=O), 1600, 1580 (Aryl), 1030 cm^{-1} (δ Cyclopropanring).

29. **5c aus 1b**: Nach Verfahren 18. aus 4.66 g (20 mmol) **1b** und 4.45 g (20 mmol) **3c**: 2.53 g (41%) farblose Nadeln vom Schmp. 101 °C (aus Ethanol). Die spektroskopischen Werte entsprechen denen unter 27.

30. **4c aus 1b**: Aus den Mutterlaugen von Versuch 29. durch mehrfaches Umkristallisieren: 0.43 g (7%) farbloses Pulver vom Schmp. 75 °C (aus Ethanol). Spektroskopisch identisch mit dem unter 28. dargestellten Diastereomeren.

31. *(2-Methylphenyl)(c-2,t-3-diphenylcycloprop-r-1-yl)methanon (5d) aus 1a*: Entsprechend Verfahren 18. aus 5.18 g (20 mmol) **1a** und 4.45 g (20 mmol) **3d**: 1.07 g (17%) farbloses Pulver vom Schmp. 90 °C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.26 (s, 3H, CH₃), 3.12 (d, A₂-Teil des A₂B-Systems, J_{AB} = 6.3 Hz, 2H, H_A des Cyclopropanringes), 3.53 (t, B-Teil des A₂B-Systems, J_{AB} = 6.3 Hz, 1H, H_B), 6.81–7.76 (m, 14H, Aryl-H). – IR (KBr): 1670 (C=O), 1610, 1500 (Aryl), 1030 (δ Cyclopropanring), 870 cm⁻¹.

C₂₃H₂₀O (312.4) Ber. C 88.43 H 6.45 Gef. C 88.29 H 6.55

32. **5d aus 1b**: Den Angaben unter 18. entsprechend aus 4.66 g (20 mmol) **1b** und 4.45 g (20 mmol) **3d**: 2.23 g (36%) farbloses Pulver vom Schmp. 90–91 °C (aus Ethanol), spektroskopische Daten wie unter 31.

Sowohl unter 31. als auch 32. fällt das diastereomere Cyclopropan **4d** als zähes Gemisch mit **5d** an und kann nicht zu analysenreinem kristallinem **4d** aufgearbeitet werden. – ¹H-NMR (CDCl₃) von **4d**: δ = 2.53 (s, 3H, CH₃), 3.33 (Pseudo-s, 3H, Cyclopropan-H), 6.62–7.55 (m, 14H, Aryl-H).

33. *(4-Methoxyphenyl)(c-2,t-3-diphenylcycloprop-r-1-yl)methanon (5e) aus 1a*: Entsprechend Vorschrift 18. aus 5.18 g (20 mmol) **1a** und 4.77 g (20 mmol) **3e**: 0.60 g (9%) farblose Nadeln vom Schmp. 118 °C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.45 (dd, J_{AB} = 9.6, J_{AX} = 7.2 Hz, 1H, H_A von ABX-System des Cyclopropanringes), 3.56 (dd, J_{AB} = 9.6, J_{BX} = 5.0 Hz, 1H, H_B), 3.87 (t, J_{AX} = 7.2, J_{BX} = 5.0 Hz, 1H, H_X), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 6.70–8.10 (m, 14H, Aryl-H). – IR (KBr): 1660 (C=O), 1600, 1570, 1500 (Aryl), 1010 (δ Cyclopropanring), 860 cm⁻¹.

C₂₃H₂₀O₂ (328.4) Ber. C 84.12 H 6.14 **5e**: Gef. C 84.36 H 6.25

4e: Gef. C 84.31 H 6.28

34. *(4-Methoxyphenyl)(t-2,t-3-diphenylcycloprop-r-1-yl)methanon (4e) aus 1a*: Aus den Mutterlaugen von Versuch 33.: 0.13 g (4%) farbloses Pulver vom Schmp. 108 °C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.25 (A₂-Teil von A₂B-System, J_{AB} = 5.2 Hz, 1H, H_A des Cyclopropanringes), 3.47 (B-Teil des A₂B-Systems, J_{AB} = 5.2 Hz, 1H, H_B), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 6.74–8.25 (m, 14H, Aryl-H). – IR (KBr): 1655 (C=O), 1600, 1500 (Aryl), 1010 (δ Cyclopropanring), 820 cm⁻¹.

35. **5e aus 1b**: Gemäß Verfahren 18. aus 4.66 g (20 mmol) **1b** und 4.77 g (20 mmol) **3e**: 2.71 g (41%) farblose Nadeln vom Schmp. 117–118 °C (aus Ethanol). Spektroskopische Daten wie unter 33.

36. **4e aus 1b**: Aus den Mutterlaugen von Darstellung 35.: 0.91 g (14%) farbloses Pulver vom Schmp. 108 °C (aus Ethanol). Spektroskopische Daten entsprechend 34.

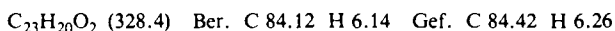
37. *(3-Methoxyphenyl)(c-2,t-3-diphenylcycloprop-r-1-yl)methanon (5f) aus 1a*: Nach Verfahren 18. aus 5.18 g (20 mmol) **1a** und 4.77 g (20 mmol) **3f**: 0.67 g (10%) farbloses Pulver vom Schmp. 82 °C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.24 (dd, J_{AB} = 9.4, J_{AX} = 7.5 Hz, 1H, H_A von ABX-System des Cyclopropanringes), 3.32 (dd, J_{AB} = 9.4, J_{BX} = 4.8 Hz, 1H, H_B), 3.60 (t, J_{AX} = 7.5, J_{BX} = 4.8 Hz, 1H, H_X), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 6.92–7.78 (m, 14H, Aryl-H). – IR (KBr): 1670 (C=O), 1600, 1580, 1500 (Aryl), 1030 (δ Cyclopropanring), 880, 750 cm⁻¹.

C₂₃H₂₀O₂ (328.4) Ber. C 84.12 H 6.14 Gef. C 84.37 H 6.20

38. **5f aus 1b**: Nach Verfahren 18. aus 4.66 g (20 mmol) **1b** und 4.77 g (20 mmol) **3f**: 2.40 g (37%) farblose Kristalle vom Schmp. 82 °C (aus Ethanol). Spektroskopische Daten entsprechend 37.

Das diastereomere Cyclopropan **4f** konnte sowohl aus Versuch 37. als auch 38. nicht in analytisch reiner Form erhalten werden. Es resultierten lediglich kristalline Isomerenmische **4f/5f** (Schmp. 50–65°C, 70% an **4f**), die keiner weiteren Anreicherung zugänglich waren.

39. (2-Methoxyphenyl)(*t*-2,*t*-3-diphenylcycloprop-*r*-1-yl)methanon (**4g**) aus **1a**: Analog dem Verfahren 18. aus 5.18 g (20 mmol) **1a** und 4.77 g (20 mmol) **3g**: 1.48 g (23%) farblose Kristalle vom Schmp. 107°C (aus Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.26 (A₂-Teil des A₂B-Systems, J_{AB} = 6.3 Hz, 2H, H_A des Cyclopropan), 3.66 (B-Teil des A₂B-Systems, J_{AB} = 6.3 Hz, 1H, H_B), 3.87 (s, 3H, OCH₃), 6.80–7.82 (m, 14H, Aryl-H). – IR (KBr): 1650 (C=O), 1590, 1580, 1490 (Aryl), 1020 (δ Cyclopropan), 870 cm⁻¹.



40. **4g** aus **1b**: Entsprechend Verfahren 18. aus 4.66 g (20 mmol) **1b** und 4.77 g (20 mmol) **3g**: 0.38 g (6%) farblose Kristalle vom Schmp. 107–108°C (aus Ethanol). Spektroskopische Daten wie unter 39.

Sowohl nach Verfahren 39. als auch 40. ließ sich kein isomerenreines **5g** gewinnen. Die zähen öligen Rückstände enthielten bis zu 70% **5g**, konnten jedoch nicht kristallisiert werden.

41. Cyclopropanierung von **3b** unter Phasentransferbedingungen^{37,38}: Zur Lösung von 2.22 g (10 mmol) **3b** in 15 ml Dichlormethan werden 0.40 g (108 mmol) Tetrabutylammonium-iodid als Katalysator gegeben. Man unterschichtet nun mit 15 ml 50proz. wäßriger Natronlauge und gibt unter heftigem Rühren bei Raumtemp. auf einmal 10 mmol des Sulfoniumsalzes **1a** bzw. **1b** hinzu. Der Reaktionsverlauf wird durch fortlaufende DC (Kieselgel GF₂₅₄/CHCl₃) verfolgt. Bereits nach 2 h kann aufgearbeitet werden. Die organische Phase wird mehrfach mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und bei 12 Torr eingedampft. Aufarbeitung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol.

a) Umsetzung mit **1a**: 0.82 g (26%) farblose Kristalle des Diastereomeren **5b** vom Schmp. 118°C (aus Ethanol) und 0.24 g (8%) farbloses Pulver des Diastereomeren **4b** vom Schmp. 94°C (aus Ethanol).

b) Umsetzung mit **1b**: 1.49 g (48%) farblose Nadeln des Diastereomeren **5b** vom Schmp. 115–116°C (aus Ethanol), das Filtrat ließ sich nicht zu analysenreinem **4b** aufarbeiten.

42. Versuch einer Carbenabfangreaktion mit Acenaphthylen (**8**): Eine Mischung von 2.59 g (10 mmol) **1a** und 1.52 g (10 mmol) **8** in 50 ml absol. THF wird bei –40°C unter Rühren mit 6.7 ml (10 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 12 h wird mit Chloroform/Wasser aufgearbeitet. Es können jedoch lediglich 1.45 g (95%) unverändertes **8** zurückgewonnen werden.

43. Versuch einer Isomerisierung der Cyclopropane **4b** und **5b**: 1.56 g (5.0 mmol) **5b** werden mit einer Mischung von 1.62 g (30 mmol) Natriummethanolat und 50 ml Methanol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wird anschließend mit reichlich Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure neutralisiert und durch mehrfache Extraktion mit Chloroform aufgearbeitet: 1.49 g (96%) unverändertes **5b**. Analoge Resultate erhält man mit Cyclopropan **4b**.

¹) Übersichten: B. M. Trost und L. S. Melvin jr. in Sulfur Ylides, 1. Aufl. Academic Press, New York 1975; D. Wendisch in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 139, Thieme, Stuttgart 1971.

²) H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick und C. M. Horness, Org. React. **20**, 1 (1973).

³) E. J. Corey und M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1353 (1965).

⁴) B. M. Trost, J. Am. Chem. Soc. **89**, 138 (1967).

⁵) G. B. Payne, J. Org. Chem. **32**, 3351 (1967).

- 6) L. S. Melvin jr., Ph. D. Thesis, University of Wisconsin 1973.
- 7) Y. Tamura, T. Miyamoto, T. Nishimura und Y. Kita, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2351.
- 8) J. P. Marino und T. Kaneko, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3971.
- 9) J. Adams, L. Hoffman jr. und B. M. Trost, *J. Org. Chem.* **35**, 1600 (1970).
- 10) C. R. Johnson und E. R. Janiga, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7692 (1973).
- 11) R. W. LaRochelle, B. M. Trost und L. Krepski, *J. Org. Chem.* **36**, 1126 (1971).
- 12) B. M. Trost und M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5307 (1973).
- 13) M. Hetschko und J. Gosselck, *Chem. Ber.* **106**, 996 (1973).
- 14) M. J. Hatch, *J. Org. Chem.* **34**, 2133 (1969).
- 15) A. W. Johnson, V. J. Hruby und J. L. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 918 (1964).
- 16) Für Diphenylsulfonium-benzylid ließ sich dagegen ein carbenischer Zerfall nachweisen: V. J. Hruby und A. W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3586 (1967).
- 17) G. Schmidt und J. Gosselck, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2623.
- 18) B. M. Trost und L. S. Melvin jr. in *Sulfur Ylides*, 1. Auflage, S. 42, Academic Press, New York 1975.
- 19) R. Huisgen und P. Eberhard, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1346 (1972).
- 20) I. Stahl, Dissertation, Univ. Gießen 1973.
- 21) Mit überschüssigem K-*tert*-butylat in DMSO erfolgt in noch nicht näher untersuchter Weise Zersetzung der Cyclopropane in ein kompliziertes Produktgemisch.
- 22) K. B. Wiberg, D. E. Barth und P. H. Schertler, *J. Org. Chem.* **38**, 378 (1973).
- 23) P. H. Weiner und E. R. Malinowski, *J. Phys. Chem.* **71**, 2791 (1967).
- 24) O. A. Subbotin, A. S. Kozmin, Y. K. Grishin, N. M. Sergeyew und I. G. Bolesov, *Org. Magn. Reson.* **4**, 53 (1972).
- 25) D. Wendisch in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 28, Thieme, Stuttgart 1971.
- 26) M. Hanack, H. Eggensperger und S. Kang, *Chem. Ber.* **96**, 2532 (1963).
- 27) R. J. Mohrbacher und N. H. Cromwell, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 401 (1957).
- 28) M. L. Josien, N. Fuson und A. S. Cary, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4445 (1951).
- 29) N. Fuson, M. L. Josien und E. M. Shelton, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2526 (1954).
- 30) G. W. Cannon, A. A. Santilli und P. Shenian, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1660 (1959).
- 31) C. Weygand und H. Baumgärtel, *Liebigs Ann. Chem.* **469**, 225 (1929).
- 32) C. Weygand und F. Schächter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **68**, 227 (1935).
- 33) F. Stockhausen und L. Gattermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25**, 3536 (1892).
- 34) K. v. Auwers und H. Brink, *Liebigs Ann. Chem.* **493**, 218 (1932).
- 35) M. Umehara, K. Kanai, H. Kitano und K. Fukui, *Nippon Kagaku Zasshi* **83**, 1060 (1962) [*Chem. Abstr.* **59**, 11398 d (1963)].
- 36) P. Mamalis, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4747.
- 37) Cyclopropanierungen mit Dimethylsulfonium-methylid unter Phasentransferbedingungen sind bekannt: A. Merz und G. Märkl, *Angew. Chem.* **85**, 867 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 845 (1973).
- 38) Kürzlich wurde auch mit Dimethylsulfonium-phenacylid unter Phasentransferbedingungen erfolgreich cyclopropaniert: D. B. Reddy, B. V. R. Reddy und T. Balaji, *Indian J. Chem., Sect. B* **21**, 959 (1982).

[290/83]