

## 213. Synthese von Triafulven-Vorstufen aus trisubstituierten Cyclopropanen<sup>1)</sup>

von Andreas Weber<sup>2)</sup>, Gabriele Sabbioni, Roberto Galli, Urs Stämpfli und Markus Neuschwander\*

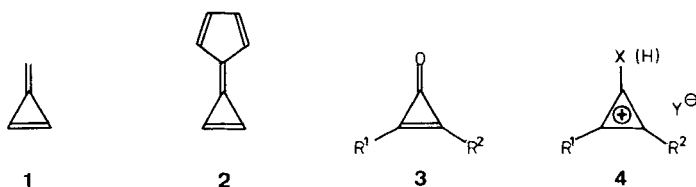
Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(13.X.88)

### Synthesis of Triafulvene-Precursors from Trisubstituted Cyclopropanes

Trisubstituted cyclopropanes **5a–f** are prepared by carbene addition to the appropriate olefins. While **5a** (Y = OAc) and **5c** (Y = Cl) rearrange in the presence of BuLi, **5d** (Y = SPh) is stable enough to allow the envisaged sequence for triafulvene (*Scheme 2*): halogen-Li exchange, followed by methylation of **6d**, gives **7d** in a 93% yield; after base-induced elimination of HBr from **7d**, the key precursor 1-methylene-2-(phenylthio)cyclopropane (**9**, 70% yield) is isolated. Compound **9** is transformed into the corresponding sulfoxide **10** (83%), sulfone **11** (80%), and sulfonium fluoroborate **12** (95% yield) by subsequent oxidation and methylation, respectively. Some <sup>1</sup>H-NMR results of cyclopropanes **5a–f** and **7d** as well as of methylenecyclopropanes **9–11** are discussed.

**1. Einleitung.** – Obwohl seit der Synthese der ersten substituierten Triafulvene und Calicene mehr als zwei Jahrzehnte vergangen sind, ist es bis heute nicht gelungen, den Grundkörper Calicen (**2**) zu isolieren, während Triafulven (**1**) erst vor kurzem bei tiefer Temperatur spektroskopisch nachgewiesen worden ist [5] [6]. Die Schwierigkeiten bei der Synthese von **1** und **2** sind nicht nur auf ihre im Vergleich zu substituierten Vertretern geringere Stabilität zurückzuführen. Sie beruhen auch darauf, dass sich viele Verfahren zur Synthese substituierter und elektronisch stabilisierter Triafulvene nicht auf die Grundkörper übertragen lassen.



So sind zahlreiche Triafulvene [7] und auch Calicene [8] ausgehend von Cyclopropanen **3** zugänglich, die sich mit CH-Aziden Verbindungen in Gegenwart von Ac<sub>2</sub>O umsetzen lassen. Dem Verfahren sind nicht nur durch die erforderlichen drastischen Reaktionsbedingungen (Rückfluss) Grenzen gesetzt: Es scheint nämlich nur in Spezialfällen möglich zu sein, Metallalkyle sowie *Grignard*- oder *Wittig*-Reagenzien an die (C=O)-Gruppe von **3** zu addieren [9]. Meist wird die *Michael*-Position bevorzugt angegriffen, worauf unter Öffnung des Dreirings Umlagerungen eintreten können [10]. Cyclo-

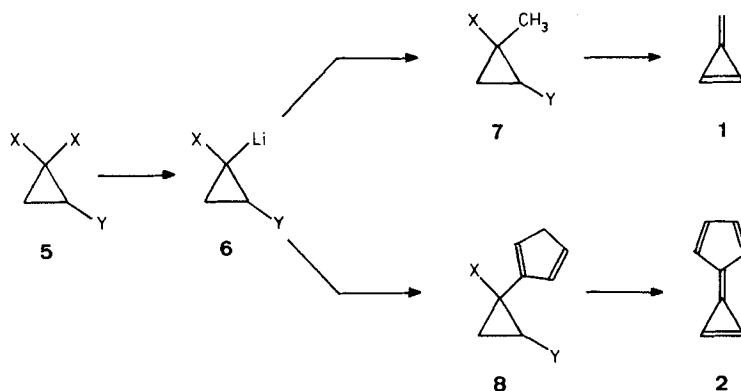
<sup>1)</sup> 54. Mitt. über Fulvene, Fulvalene, 53. Mitt.: [1]. Kurzmitt.: [2] [3].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation: [4].

propenon selbst zeigt dieses Verhalten besonders ausgeprägt und eignet sich dementsprechend nicht als Vorläufer von **1** und **2** [11].

Im Gegensatz zu den Cyclopropenonen **3** addieren Cyclopropenyl-Kationen **4** auch Metallalkyle und *Grignard*-Reagenzien und ermöglichen einen breiten Zugang zu substituierten Triafulvenen und Calicenen. Amino- [12] und insbesondere Alkoxy-cyclopropenylsalze **4** (X = OR) [13] haben sich als Edukte bewährt, aber auch alkyl- und arylsubstituierte Cyclopropenyl-Kationen **4** (X = H) eignen sich speziell zur Calicen-Synthese, falls sich die nach der Addition von Cyclopentadienid an **4** entstehenden Cyclopropenyl-cyclopentadiene schonend dehydrieren lassen [14]. Dennoch scheinen der Dehydrierung Grenzen gesetzt, denn bisher ist weder an 1-Methylcyclopropen [15] noch an 1-(2,3-Dimethylcycloprop-2-enyl)cyclopentadien [16] ein Hydridenzug mittels Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat gelungen.

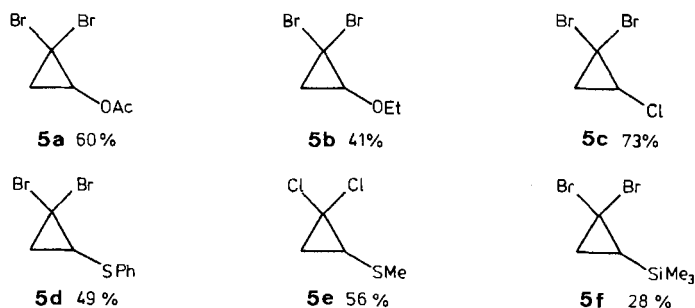
Schema 1. Synthesepfad für **1** und **2** aus trisubstituierten Cyclopropanen **5**



Cyclopropane **5** mit drei potentiellen Abgangsgruppen könnten geeignete Vorstufen zur Synthese von **1** und **2** sein (*Schema 1*). Zwar ist eine direkte Substitution von X in **5** durch MeLi oder Cyclopentadienid nicht möglich; doch sind die aus **5** und Alkyl-Lithium gebildeten nucleophilen Carbenoide **6** bei Temperaturen unterhalb  $-90^\circ$  genügend stabil und lassen sich z. B. protonieren [17], alkylieren [18], carbonylieren [19], carboxylieren [20], silylieren [21] oder thiomethylieren [22]. Demnach bieten sich die Reaktionsfolgen **6**→**7**→**1** bzw. **6**→**8**→**2** zur Synthese sowohl von Triafulven (**1**) als auch von Calicen (**2**) an. Dabei sind für die Methylierung **6**→**7** kaum Schwierigkeiten zu erwarten, während die Umsetzung **6**→**8**, welche die Einführung von Cyclopentadien als Elektrophil verlangt, wesentlich problematischer sein dürfte.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese der Cyclopropane **5** sowie über die Darstellung der Triafulven-Vorstufen **7** und **9–12**.

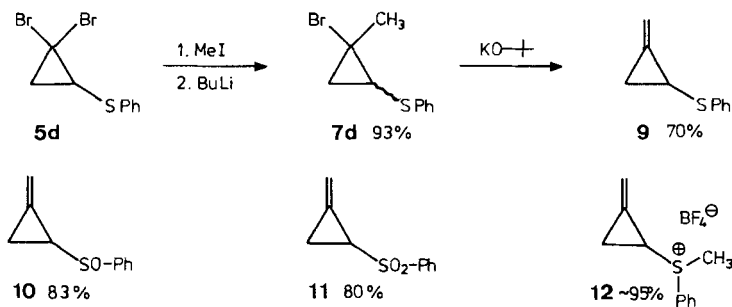
**2. Synthese von trifunktionellen Cyclopropanen.** – Im Rahmen des Synthesepfades (*Schema 1*) stellten wir zunächst die Cyclopropane **5a–f** her, von welchen **5b** und **5f** bereits früher beschrieben worden sind [23] [24]. Die Verbindungen **5a** und **5c** sind nach *Seyferth et al.* [24] durch Umsetzung von Vinyl-acetat bzw. Vinyl-chlorid mit Phenyl(tri-brommethyl)-quecksilber bei  $80^\circ$  in Benzol zugänglich, während die Cyclopropane **5b**, **5d** und **5e** unter Phasentransfer-Bedingungen [25] bereitet werden können. Dasselbe



Verfahren kann zur Herstellung von 1,1-Dibrom-2-(trimethylsilyl)cyclopropan (**5f**) dienen, doch ist die Ausbeute schlechter als bei Anwendung der quecksilber-organischen Variante [24].

**3. Synthese von Triafulven-Vorstufen.** – Erste Versuche zeigen, dass sich die Darstellung von aussichtsreichen Triafulven-Vorstufen gemäss *Schema 1* ausgehend von **5a** und **5c** nicht realisieren lässt: Aus **5c** wird nach erfolgtem (Br-Li)-Austausch bereits bei  $-110^\circ$  LiCl eliminiert, während bei **5a** die (C=O)-Funktion der AcO-Gruppe vom eingesetzten BuLi angegriffen wird. Folglich muss der Substituent Y unter den Metallierungsbedingungen inert, im weiteren Verlauf der Synthese aber leicht in eine gute Abgangsgruppe überführbar sein. Wie sich herausstellt, genügt vor allem der PhS-Substituent in **5d** diesen Anforderungen (*Schema 2*).

Schema 2. Synthese aussichtsreicher Triafulven-Vorstufen



1-Bromo-1-lithium-2-(phenylthio)cyclopropan (**6d**; X=Br, Y=PhS) lässt sich mit MeI problemlos alkylieren. Dabei werden die besten Ausbeuten an **7d** erzielt, wenn der (Br-Li)-Austausch an **5d** in Gegenwart des Alkylierungsmittels in THF bei  $-95^\circ$  (kinetische Reaktionskontrolle) vorgenommen wird. Das unter den gewählten Reaktionsbedingungen<sup>3)</sup> als *trans*-Isomeres anfallende **7d** gibt bei der Umsetzung mit *t*-BuOK in THF mit 70% Ausbeute 1-Methylen-2-(phenylthio)cyclopropan (**9**), welches als zentrale Triafulven-Vorstufe eingesetzt werden kann: Durch Oxidation mit NaIO<sub>4</sub> in MeOH/H<sub>2</sub>O bzw. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig sind sowohl das Sulfoxid **10** als auch das Sulfon **11** zugänglich. Ebenso verläuft die Alkylierung mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat annähernd

<sup>3)</sup> In Dimethyläther sowie unter thermodynamischer Reaktionskontrolle entsteht untergeordnet auch das *cis*-Isomere von **7d**.

quantitativ, doch lässt sich das ölig anfallende Diastereoisomergemisch von **12** nur schwer reinigen.

**4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Cyclopropane 5, 7d und 9–11.** – Die Struktur der dargestellten Cyclopropane wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Besonders charakteristisch sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **5a–f** (Tab.), wo die Signale der Dreiring-Protonen leicht analysierbare *ABX*-Systeme bilden. Durch Entkopplungsexperimente (Bestrahlung der exocyclischen H-Atome) resultieren auch für **9**, **11** und – nach Diastereoisomerentrennung – für **10** voll aufgelöste *ABX*-Teilspektren, während die Analyse beim unreinen Sulfonium-Salz **12** nicht möglich ist. Zusammen mit dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum

Tabelle. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Cyclopropane **5a–f**, **7d** und **9–11**<sup>a)</sup>

	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>X</sub>	J <sub>AB</sub>	J <sub>AX</sub>	J <sub>BX</sub>	weitere Signale
<b>5a</b>	1,83	2,07	4,44	9,2	5,6	7,9	2,19 (s, 3 H)
<b>5b</b>	1,67	1,82	3,52	9,0	5,5	8,0	1,17 (t, 3 H) 3,82 (q, 2 H)
<b>5c</b>	1,75	2,19	3,61	8,7	6,3	8,7	
<b>5d</b>	1,59	2,11	2,90	7,9	7,2	10,3	7,05–7,37 (m, 5 H)
<b>5e</b>	1,37	1,85	2,61	7,5	7,4	10,0	2,28 (s, 3 H)
<b>5f</b>	1,48	1,79	0,90	5,5	10,0	12,5	0,15 (s, 9 H)
<i>trans</i> - <b>7d</b>	0,92	1,67	2,86	7,0	5,9	9,8	1,83 (s, 3 H) 7,05–7,35 (m, 5 H)
<i>cis</i> - <b>7d</b>	1,19	1,36	2,08	6,7	6,7	9,0	1,90 (s, 3 H) 7,07–7,37 (m, 5 H)
<b>9</b>	1,38	1,82	2,83	9,5	4,2	7,7	7,28 (m, 5 H) 5,56 (m, 2 H)
<b>10</b> <sup>b)</sup>	1,71	1,67	2,91	10,0	5,75	7,25	7,84–7,31 (m, 5 H) 5,74–5,44 (m, 2 H)
<b>10</b> <sup>c)</sup>	1,89	1,74	2,88	10,0	4,25	8,75	7,95–7,25 (m, 5 H) 5,90–5,38 (m, 2 H)
<b>11</b>	2,10	1,77	3,10	10,0	4,4	8,4	8,1–7,25 (m, 5 H) 5,7–5,35 (m, 2 H)

<sup>a)</sup> In ppm rel. zu TMS, Kopplungskonstanten in Hz; 60 und 80 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

<sup>b)</sup> Diastereoisomer 1.

<sup>c)</sup> Diastereoisomer 2.

erlaubt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Aufklärung der Konfiguration der beiden Isomeren von **7d**: Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum üben sowohl der Br-, der PhS- als auch der Me-Substituent auf *trans*-ständige Protonen eine grössere Verschiebung nach tiefem Feld auf als auf *cis*-ständige Protonen. Dieser Effekt, der als Funktion eines Anisotropieparameters der (C-Substituent)-Bindung ausgedrückt werden kann [26], ist aufgrund theoretischer Betrachtungen [27] sowie Erfahrungen von Kitatani *et al.* [18] an ähnlichen Systemen für CH<sub>3</sub> grösser als für Br. Folglich bezeichnen wir dasjenige Isomere als *trans*-**7d**, bei welchem der A- und der B-Teil stärker separiert und der X-Teil wegen der *trans*-ständi-

gen Me-Gruppe bei tieferem Feld erscheint. Diese Zuordnung wird durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt: in *trans*-**7d** absorbiert die Me-Gruppe wegen des benachbarten PhS-Substituenten um 6 ppm bei höherem Feld als in *cis*-**7d** (*cis*-**7d**:  $\delta(\text{CH}_3) = 30,0$  ppm; *trans*-**7d**:  $\delta(\text{CH}_3) = 24,0$  ppm).

**5. Zusammenfassung.** – Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass der in *Schema 1* wiedergegebene Synthesepfad grundsätzlich realisierbar ist. Insbesondere lassen sich die Carbenoide **6** bei geeigneter Wahl des Substituenten Y tatsächlich als Synthese-Bausteine einsetzen. Zudem zeigen die Arbeiten mit **5d**, dass der PhS-Substituent nach erfolgter Metallierung/Alkylierung in eine gute Abgangsgruppe überführt werden kann. Erste Eliminationsversuche an **10**, **11** und **12** haben gezeigt, dass aus diesen Vorläufern unter basischen Bedingungen intermediär Triäfulven gebildet wird [1].

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.621-0.80 und 2.402-0.82) für die Unterstützung der Arbeit.

#### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Wenn nichts anderes vermerkt, wurden die Reaktionen in abs. Lsgm. unter Inert-Gas durchgeführt. Die Spektren wurden auf folgenden Geräten registriert: IR: Perkin Elmer 399B. NMR: Varian EM-360L, Bruker WP-80, Varian XL-100. MS: Varian-Mat CH5-DF. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. K. Eder, Institut de chimie pharmaceutique, Service de microchimie, Quai Ernest-Ansermet 30, 1211 Genève 4.

**1. Synthese von trifunktionellen Cyclopropanen.** – 1.1. *2,2-Dibromocyclopropyl-acetat (5a) und 1,1-Dibromo-2-ethoxycyclopropan (5b).* Nach der in [2] wiedergegebenen Vorschrift.

1.2. *1,1-Dibromo-2-chlorocyclopropan (5c).* Die allgemeine Arbeitsvorschrift von Seyferth *et al.* [20] für die Addition von Dihalogencarbenen an gasförmige Olefine wurde leicht modifiziert. Statt eines Autoklaven wurde ein für kleinere Ansätze besser geeignetes dickwandiges, zuschmelzbares Glasrohr (Bombenrohr) verwendet. In einem 35 ml Lsg. fassenden Bombenrohr werden 3,0 g (7,0 mmol) Phenyl(tribromomethyl)quecksilber vorgelegt und auf  $-78^\circ$  gekühlt. Durch ein tief eintauchendes, dünnes Glasröhrchen, das über einen Dreiweghahn mit einer  $\text{N}_2$ - bzw. einer Vinylchlorid-Flasche verbunden ist, werden 10 ml Vinylchlorid einkondensiert. Dann werden 10 ml abs. Benzol zugegeben und das Bombenrohr in der Flamme eines  $\text{O}_2$ -Gebläses gut zugeschmolzen<sup>4</sup>). Das Rohr wird aus dem Kältebad genommen und in einem thermostatisierten Metallofen mit Stahlrohreinsetzungen auf  $85^\circ$ – $90^\circ$  erhitzt. Beim Erwärmen geht das Phenyl(tribromomethyl)quecksilber in Lsg., und man beobachtet die Ausfällung von farblosem, plättchenförmigem Phenylquecksilber-bromid. Nach 3 h wird das Bombenrohr zwecks Druckausgleichs langsam auf  $-78^\circ$  abgekühlt und dann mit einer Glasfeile geöffnet. Unter mehrmaligem Nachspülen mit abs. Benzol wird der Inhalt über eine Nutsche in einen Kolben transferiert. Der Rückstand wird getrocknet (2,01 g (98%) Phenylquecksilber-bromid), das Filtrat durch Destillation über eine kurze Fraktionierkolonne bei ca. 400 Torr vom Lsgm. befreit und der zähflüssige Rückstand i. HV. bei  $10^{-3}$  Torr und unter allmählichem Erwärmen auf  $80^\circ$  destilliert: 0,97 g (73%) **5c**. IR ( $\text{CCl}_4/\text{CS}_2$ ): 3080m, 3044m, 1417m, 1286m, 1212w, 1099m, 1051m, 1037m, 941m, 921m, 885w, 691s, 682s, 679m.  $^1\text{H}$ -NMR: Tab. MS: 232/234/236/238 (3/5/3/1,  $M^+$ ), 197/199/201 (58/100/57), 171/173/175 (5/10,5), 153/155/157 (74/76/24), 131 (7), 129 (21), 127 (17), 125 (4), 123 (4), 117/119 (18/21), 95 (5), 93 (10), 91 (28), 81 (10), 80 (8), 77 (23), 73/75 (40/19), 65 (5), 60 (7), 56 (5), 53 (5), 51 (17), 50 (10), 49 (8), 48 (5), 47 (9), 45 (5), 43 (22), 41 (6), 40 (6), 39 (50), 38 (47), 37 (34), 36 (7).

1.3. *Methyl-vinyl-sulfid und Phenyl-vinyl-sulfid.* Die beiden Vinylsulfide wurden aus 1,2-Dichloroäthan, dem entsprechenden Thiol und 50%iger NaOH unter Phasentransfer-Bedingungen mit 35% bzw. 79% Ausbeute hergestellt.

1.4. *1,1-Dibromo-2-(phenylthio)cyclopropan (5d).* In einen l-l-Dreihalskolben mit wirksamem Flügelrührer und Rückflusskühler gibt man 12 g (88,1 mmol) Phenyl-vinyl-sulfid, 120 ml  $\text{CHBr}_3$ , 120 ml Heptan, 250 ml

<sup>4</sup>) *Vorsicht!*: Schlecht zugeschmolzene Bombenrohre explodieren beim Erwärmen.

50%iger NaOH und 600 mg (2,6 mmol) (Benzyl)(triäthyl)ammonium-chlorid. Unter intensivem Rühren<sup>5)</sup> wird die Reaktion durch Erwärmen mit dem Heizpizl gestartet. Sobald das sofort braun werdende Gemisch zu sieden beginnt, wird die Heizquelle entfernt. Die zu Beginn recht heftige Reaktion klingt nach ca. 30 min ab, worauf noch 40 min unter Rückfluss gekocht wird. Dann wird mit Eiswasser auf RT. abgekühlt, über eine grosse Porzellannutsche filtriert, 5mal mit je 100 ml Petroläther nachgespült und im Scheidetrichter getrennt. Die org. Phase wird mit 100 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i.R.V. bei 80° eingengt. Zur Abtrennung polymerer Verunreinigungen wird der dunkelbraune Rückstand über 60 g Kieselgel chromatographiert. Durch Eluieren mit 1,2 l Petroläther gewinnt man nach Abziehen des Lsgm. 21 g hellgelbes Öl, das bei 0° langsam fest wird und danach auch bei RT. kristallin bleibt. Durch Umkristallisation aus a) Petroläther/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:1 und b) Pentan erhält man 13,4 g (49%) farblose Kristalle mit Schmp. 50°–51°. IR (CCl<sub>4</sub>/CS<sub>2</sub>): 3075m, 3060m, 3005w, 1480m, 1420w, 1268w, 1204m, 1105m, 1091m, 1055m, 1038m, 1028m, 919m, 749s, 689s. <sup>1</sup>H-NMR: vgl. Tab. MS: 306/308/310 (5/10/5, M<sup>+</sup>), 241/243/245 (2/4/2), 227/229 (43/43), 228/230 (5/5), 225 (5), 218 (5), 215 (3), 197/199/201 (7/14/7), 185 (3), 183 (5), 148 (89), 147 (100), 121 (10), 119 (5), 117 (5), 116 (5), 115 (18), 110 (6), 109 (32), 108 (6), 103 (7), 91 (6), 82 (4), 80 (4), 78 (4), 77 (11), 74 (8), 71 (7), 69 (15), 65 (36), 51 (20), 50 (7), 45 (18), 39 (18). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>S (308,04): C 35,09, H 2,62, Br 51,88, S 10,41; gef.: C 35,20, H 2,80, Br 51,79, S 10,48.

1.5. *1,1-Dibromo-2-(methylthio)cyclopropan (5e)*. In einem 750-ml-Sulfierkolben mit Innenthermometer, Tropftrichter, Dimroth-Kühler und KPG-Flügelrührer werden 278 mg (1,2 mmol) (Benzyl)(triethyl)ammonium-chlorid, 72,8 g (609,8 mmol) CHCl<sub>3</sub> 177 g 50%ige NaOH und 38 ml Benzol vorgelegt. Nach ca. 2 min werden der hellbraunen Emulsion innert 1 min 3 g (40,5 mmol) Methyl-vinyl-sulfid zugegeben. Damit die Temp. 30° nicht übersteigt, wird während einiger min mit Eis gekühlt. Nach 75 min bei RT. wird durch eine mit Papierfilter und Celite bedeckte Porzellannutsche filtriert und mit 400 ml Freon 11 gespült. Die org. Phase wird 2mal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i.R.V. eingengt. Destillation des braunen Rückstandes bei 25°/0,01 Torr ergibt 3,52 g (56%) blassgelbes 5e. IR (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 2985m, 2922s, 1420m, 1318w, 1280w, 1260w, 1212s, 1110s, 1050s, 985w, 960w, 945w, 910m, 880m, 760s, 675m, 530m, 455m. <sup>1</sup>H-NMR: vgl. Tab. MS: 156/158/160 (15/10/2, M<sup>+</sup>), 121/123 (61/23), 109/111/113 (58/36/6), 83/5/7 (16/11/2), 79 (9), 75 (6), 73 (13), 71 (11), 69 (8), 61 (6), 59 (22), 58 (4), 49 (6), 47 (8), 46 (9), 45 (100).

1.6. *1,1-Dibromo-2-(trimethylsilyl)cyclopropan (5f)*. In einem 250-ml-Schliff-Erlenmeyer-Kolben mit Rückflusskühler und grossem Magnetrührfisch werden 8,6 g (85,8 mmol) Vinyl(trimethyl)silan, 43,7 g (172,9 mmol) CHBr<sub>3</sub> und 800 mg (4,3 mmol) Bu<sub>3</sub>N vorgelegt. Unter starkem Rühren<sup>5)</sup> werden bei RT. 90 ml 50%ige NaOH zugegeben. Nach 70 h wird die dunkelbraune Emulsion mit je 100 ml H<sub>2</sub>O bzw. Pentan verdünnt und filtriert. Die Phasen werden getrennt, die org. Phase noch einmal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i.R.V. eingengt. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert: Nach einem Vorlauf, der noch CHBr<sub>3</sub> enthält, erhält man 6,7 g (28%) farbloses 5f. IR (CCl<sub>4</sub>/CS<sub>2</sub>): 2998w, 2950w, 2870w, 1430w, 1160s, 1148s, 1200w, 1138w, 1112m, 1042w, 1005m, 965s, 902s, 839s, 755m, 692m, 654s. <sup>1</sup>H-NMR: vgl. Tab. MS: 137 (8), 75 (3), 74 (8), 73 (100), 40 (9), 38 (6).

2. **Synthese von Triäfulven-Vorstufen.** – 2.1. *trans-1-Bromo-1-methyl-2-(phenylthio)cyclopropan (7d)*. In einem ausgeheizten und mit N<sub>2</sub> gespülten 200 ml Sulfierkolben mit KPG-Rührer, Thermometer, N<sub>2</sub>-Überleitung und Tropftrichter werden 12,32 g (40,0 mmol) 5d und 8,46 g (59,6 mmol) Mel in 80 ml frisch über LiAlH<sub>4</sub> dest. THF gelöst. Man lässt auf –95° abkühlen (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/flüss. N<sub>2</sub>) und tropft langsam 40,0 mmol BuLi in Hexan zu. Nach 4 h bei < –90° wird das Kühlbad entfernt und noch 90 min weitergerührt. Dann wird mit 100 ml Et<sub>2</sub>O verdünnt, mit 100 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, die H<sub>2</sub>O-Phase mit 50 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert und die org. Phasen getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Abziehen des Lsgm. i. RV. wird das gelbliche Rohprodukt bei 80°/0,01 Torr destilliert: 9,14 g (93%) *trans-7d*. IR (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 3070m, 3058m, 3000w, 2970m, 2920w, 1926w, 1844w, 1780w, 1580m, 1480m, 1447m, 1428m, 1379m, 1258m, 1200w, 1181w, 1143m, 1089m, 1075m, 1044m, 1025m, 932w, 920w, 891w, 874w, 830w, 787m, 738s, 690m. <sup>1</sup>H-NMR: vgl. Tab. <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 137,2 (s); 128,8 (d); 126,2 (d); 125,1 (d); 34,0 (s); 28,6 (d); 24,0 (q); 23,5 (t). MS: 242/244 (8/8, M<sup>+</sup>), 164 (11), 163 (100), 161 (12), 148 (4), 147 (6), 136 (6), 135 (54), 134 (9), 131 (4), 130 (43), 129 (26), 128 (8), 121 (6), 115 (7), 110 (15), 109 (12), 91 (20), 86 (4), 85 (6), 84 (5), 77 (12), 74 (5), 69 (5), 66 (6), 65 (12), 53 (12), 51 (9), 45 (10), 39 (8). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>BrS (243,17): C 49,39, H 4,56, Br 32,86, S 13,19; gef.: C 49,55, H 4,67, Br 32,77, S 13,19.

2.2. *cis-1-Bromo-1-methyl-2-(phenylthio)cyclopropan (7d)*. Das *cis*-Isomere entsteht bei Ansätzen in Et<sub>2</sub>O oder unter 'thermodynamischer Kontrolle' in THF<sup>3)</sup> als Nebenprodukt; es lässt sich chromatographisch (Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1) vom Hauptprodukt *trans-7d* abtrennen. <sup>1</sup>H-NMR: vgl. Tab. <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 136,9 (s); 128,7 (d); 127,0 (d); 125,4 (d); 38,4 (s); 30,0 (q); 27,9 (d), 24,3 (t).

<sup>5)</sup> Bei zu schwachem Rühren werden nur schlechte Ausbeuten erzielt.

2.3. *1-Methyliden-2-(phenylthio)cyclopropan (9)*. Zu einer Lsg. von 9,0 g (36,8 mmol) *trans-7d* in 80 ml abs. THF werden bei 0° portionenweise 16,5 g (147,0 mmol) *t*-BuOK so zugegeben, dass die Temp. 25° nicht übersteigt. Nach der Zugabe wird das Kühlbad entfernt und 2 h bei RT. gerührt. Dann wird die Suspension mit 150 ml Et<sub>2</sub>O in einen Scheidetrichter transferiert und 4mal mit je 50 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Die org. Phase wird getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i.RV. eingengt. Das braune Öl wird bei 65°/0,01 Torr destilliert: 4,2 g (70%) blassgelbes Öl. IR (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 3073*m*, 3058*m*, 2996*m*, 1936*w*, 1850*w*, 1788*m*, 1223*m*, 1112*n*, 1085*m*, 1026*m*, 1019*m*, 891*s*, 737*s*, 690*s*. <sup>1</sup>H-NMR: vgl. Tab. MS: 162 (25, M<sup>+</sup>), 161 (100), 147 (9), 135 (7), 134 (5), 130 (12), 129 (79), 128 (60), 127 (18), 123 (7), 122 (6), 121 (14), 117 (9), 116 (5), 115 (19), 112 (3), 114 (4), 110 (38), 109 (19), 108 (6), 91 (21), 85 (21), 84 (10), 82 (4), 78 (10), 77 (25), 71 (6), 69 (13), 66 (20), 65 (26), 63 (6), 59 (4), 58 (7), 53 (19), 52 (8), 51 (38), 50 (8), 45 (38), 41 (4), 39 (20). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>S (162,26): C 74,03, H 6,21, S 19,76; gef.: C 73,94, H 6,39, S 19,67.

2.4. *1-Methyliden-2-(phenylsulfinyl)cyclopropan (10)*<sup>6)</sup>. Zu einer Lsg. von 1,62 g (10,0 mmol) **9** in 15 ml MeOH gibt man bei 0° unter Rühren eine Suspension von 2,25 g (10,5 mmol) NaIO<sub>4</sub> in 20 ml MeOH/H<sub>2</sub>O 1:1. Nach 20 h bei 0° wird das ausgefallene Iodat abfiltriert und 3mal mit je 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Man trennt im Scheidetrichter, wäscht die org. Phase mit 20 ml H<sub>2</sub>O, extrahiert die vereinigten H<sub>2</sub>O-Phasen mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und trocknet (MgSO<sub>4</sub>). Das Lsgm. wird i.RV. entfernt und der blassgelbe Rückstand mit Et<sub>2</sub>O über 40 g Kieselgel chromatographiert: 1,55 g (83%) farbloses Öl<sup>7)</sup>. IR (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 3079*w*, 3062*m*, 3059*m*, 3000*w*, 1738*w*, 1399*w*, 1385*w*, 1115*m*, 1091*s*, 1075*m*, 1060*s*, 1028*m*, 1003*w*, 995*w*, 932*w*, 904*m*, 899*m*, 762*m*, 748*m*, 741*m*, 710*m*, 698*m*, 690*m*. <sup>1</sup>H-NMR: vgl. Tab. MS: 178 (9, M<sup>+</sup>), 130 (8), 129 (6), 128 (5), 127 (8), 126 (100), 125 (6), 123 (7), 115 (4), 109 (8), 97 (5), 79 (5), 78 (72), 77 (18), 65 (6), 53 (45), 52 (5), 51 (20), 50 (5), 45 (7), 41 (5), 39 (5).

2.5. *1-Methyliden-2-(phenylsulfonyl)cyclopropan (11)*. Zu einer Lsg. von 2,0 g (12,3 mmol) **9** in 50 ml Eisessig werden bei RT. in einem Guss 20 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% in H<sub>2</sub>O) zugegeben. Nach 12 h bei RT. wird die zuerst milchig trübe, dann wieder klare Lsg. mit 100 ml Et<sub>2</sub>O verdünnt und portionenweise mit 25 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt. Anschliessend wird vorsichtig eine Lsg. von 10 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 40 ml H<sub>2</sub>O zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die org. Phase noch 3mal mit je 20 ml verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert und i.RV. bei 30° eingengt. Der blassgelbe Rückstand wird bei -20° auskristallisiert und aus Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1 umkristallisiert: 1,9 g (80%) farblose Kristalle **11** mit Schmp. 47,5°–48,5°. IR (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 3075*w*, 3005*w*, 2968*w*, 2935*w*, 1449*m*, 1330*s*, 1312*m*, 1158*s*, 1091*m*, 1073*m*, 930*w*, 907*m*, 897*m*, 724*m*, 690*m*, 645*m*, 640*m*, 578*m*, 530*m*. <sup>1</sup>H-NMR: vgl. Tab. MS: 194 (87, M<sup>+</sup>), 143 (11), 141 (4), 129 (18), 128 (8), 126 (12), 125 (100), 117 (5), 116 (8), 115 (13), 109 (5), 105 (9), 104 (11), 97 (17), 94 (9), 91 (10), 86 (16), 84 (26), 78 (38), 77 (80), 69 (5), 65 (6), 57 (8), 53 (90), 52 (23), 51 (64), 41 (14), 39 (12).

2.6. *Methyl(2-methylidencyclopropyl)phenylsulfonium-tetrafluoroborat (12)*. Nach der von uns bereits früher veröffentlichten Vorschrift aus **9** und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat [3]. Nach Monaten bei -30° wird das ölige Sulfonium-Salz teilweise kristallin. Durch mehrmaliges Aufschlänmen in abs. THF, Abpipettieren des Lsgm. und Trocknen i.HV. erhält man eines der beiden Diastereoisomeren in Form farbloser Kristalle. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,06–7,50 (*m*, 5H); 6,11–5,75 (*m*, 2 H); 3,78–3,50 (*m*, 1 H); 3,30 (*s*, 3 H); 2,30–1,75 (*m*, 2 H).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Escher, M. Neuschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1623.
- [2] A. Weber, G. Sabbioni, R. Galli, M. Neuschwander, *Chimia* **1981**, *35*, 57.
- [3] A. Weber, M. Neuschwander, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 788; *ibid. Int. Ed.* **1981**, *20*, 774.
- [4] A. Weber, Dissertation, Universität Bern, 1979.
- [5] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserley, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3698.
- [6] S. W. Staley, T. D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3699.
- [7] E. D. Bergmann, I. Agranat, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3587; S. Andreades, *ibid.* **1965**, *87*, 3941; A. S. Kende, *ibid.* **1964**, *86*, 3587; I. Belsky, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 769; Y. Kitahara, M. Fumanizza, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1897; J. Ciabattoni, E. C. Nathan, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4766.
- [8] M. Ueno, I. Murata, Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2967; Y. Kitahara, I. Murata, M. Ueno, K. Sato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 180; E. D. Bergmann, I. Agranat, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 1275; A. S. Kende, P. T. Izzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1609; A. S. Kende, P. T. Izzo, *ibid.* **1965**, *87*, 4162.

<sup>6)</sup> NaIO<sub>4</sub> erlaubt allgemein die Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden, ohne dass Überoxidation eintritt [28] [29].

<sup>7)</sup> Durch vorsichtige Chromatographie ist eine teilweise Trennung der beiden diastereoisomeren Sulfoxide möglich (*R<sub>f</sub>*(1) 0,55; *R<sub>f</sub>*(2) 0,47). Für die weiteren Umsetzungen wurde immer das Diastereoisomerenmisch eingesetzt.

- [9] E. D. Bergmann, I. Agranat, *Isr. J. Chem.* **1966**, *3*, 197; A. S. Kende, P. T. Izzo, P. T. MacGregor, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3359; M. A. Battiste, *ibid.* **1964**, *86*, 942.
- [10] K. T. Potts, J. S. Baum, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 189; J. Ciabattoni, P. J. Kociensky, G. Melloni, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1883; T. Toshima, I. Moritani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 1245.
- [11] R. Breslow, M. Oda, J. Pecoraro, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4415; M. Oda, R. Breslow, J. Pecoraro, *ibid.* **1972**, 4419.
- [12] Z. Yoshida, V. Tavara, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3603; S. Araki, Dissertation (Leiter Z. Yoshida), Kyoto University, 1978.
- [13] T. Eicher, A. Löschner, *Z. Naturforsch., B* **1966**, *21*, 295; T. Eicher, A. Löschner, *ibid.* **1966**, *21*, 899; T. Eicher, N. Pelz, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1631; J. Murata, K. Nakasaji, H. Kume, *Chem. Lett.* **1973**, 521; H. Prinzbach, E. Woischnik, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2472; T. Eicher, N. Pelz, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2647; P. Föhlich, P. Bürgle, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2661.
- [14] H. Prinzbach, D. Seip, U. Fischer, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 258; H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 281; H. Prinzbach, H. Knoefel, E. Woischnik, *Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem.* **1971**, *3*, 269; H. Prinzbach, U. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1669; W. M. Jones, R. S. Pyron, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1608; H. Prinzbach, U. Fischer, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 621; W. M. Jones, R. S. Pyron, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 479.
- [15] F. Fisher, D. E. Applequist, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2089.
- [16] H. Prinzbach, U. Fischer, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 621.
- [17] K. G. Taylor, J. Chaney, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8924; C. A. Stein, T. H. Morton, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4939.
- [18] K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 949; K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 3288.
- [19] A. Schmidt, G. Köbrich, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2561; M. Braun, R. Dammann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2368.
- [20] D. Seyferth, R. L. Lambert, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, 53; V. Sander, P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3879.
- [21] R. L. Lambert, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9246.
- [22] M. Braun, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 669.
- [23] V. S. Aksenov, V. A. Filimoshkina, *Chem. Abstr.* **1975**, 147154.
- [24] D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Y.-P. Mui, H. D. Simmons, Jr., A. J. H. Treiber, S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4259.
- [25] M. Makosza, in 'Modern Synthetic Methods 1976', Ed. R. Scheffold, Sauerländer-Verlag, Aarau, 1976.
- [26] K. Wiberg, D. Barth, P. Scherther, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 378.
- [27] L. M. Jackman, S. Sternhell, in 'Application of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry', 2nd edn., Pergamon Press, Oxford, 1969, pp. 78–80.
- [28] W. J. Leonard, C. R. Johnson, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 282.
- [29] P. Friedemann, P. Allen, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 780.