

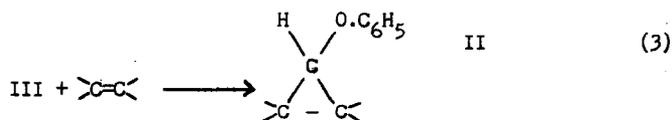
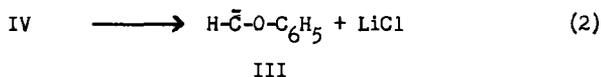
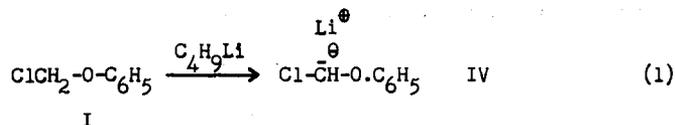
PHENYLMERCAPTO-CYCLOPROPANE AUS PHENYLMERCAPTO-CARBEN UND OLEFINEN

Ulrich Schöllkopf und Gerhard J. Lehmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received 9 February 1962)

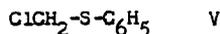
SETZT man Chlormethyl-phenyl-äther (I) in Gegenwart von Olefinen mit Butyllithium um, so bilden sich phenoxy-substituierte Cyclopropane der Formel II.<sup>1</sup> Wenn man eine verdünnte ätherische Butyllithium-Lösung allmählich in ein Gemisch von Olefin und I eintropft, lassen sich Ausbeuten bis 70% d.Th. erzielen. Sehr wahrscheinlich tritt bei diesen Versuchen intermediär das Phenoxy-carben (III) auf, das durch  $\alpha$ -Eliminierung aus IV entsteht und sich dann an die Doppelbindung anlagert:



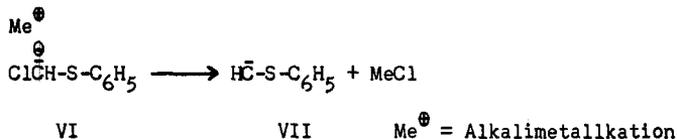
Dieser Befund lud dazu ein, auch das Verhalten des Chlormethyl-phenylsulfids (V) gegenüber Butyllithium und anderen Basen zu studieren. Da in

<sup>1</sup> U. Schöllkopf und A. Lerch, Angew. Chem. **73**, 27 (1961); U. Schöllkopf, A. Lerch, W. Pitteroff und G.J. Lehmann, Angew. Chem. **73**, 765 (1961); U. Schöllkopf und J. Paust, unveröffentlichte Versuche.

$\alpha$ -Halogen-sulfiden die  $\alpha$ -Wasserstoffatome acider sind als in den Halogenathern,<sup>2</sup> sollte V leichter metallierbar sein als I. Ferner war zu erwarten,

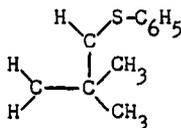


dass das metallierte Chlormethylphenyl-sulfid (VI) ein Chlorid-Ion abspaltet und das Phenylmercapto-Carben (VII) liefert.



Diese Überlegungen werden durch das Experiment vollauf bestätigt.

Setzt man etwa V in Gegenwart von Isobuten mit Butyl-lithium um, so lässt sich zu rd. 60% d.Th. 1,1-Dimethyl-2-phenylmercapto-cyclopropan (VIII) isolieren. Der Konstitutionsbeweis von VIII gründet sich auf die Raney-Nickel-Entschwefelung zum bekannten Dimethyl-cyclopropan und auf das kernmagnetische



VIII

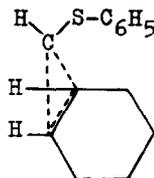
Resonanzspektrum (ABX-Spektrum der drei ringständigen Protonen,  $H_X$  8,02 $\tau$ ,  $H_A$  ~9,1 $\tau$ ,  $H_B$  ~9,5 $\tau$ ,  $J_{AB}$  5 Hz,  $J_{AX}$  und  $J_{BX}$  ~5 Hz bzw. ~8,5 Hz.<sup>3</sup> Die hohe Absorptionsfeldstärke der drei Protonen ist für die Cyclopropan-Struktur

<sup>2</sup> L.H. Slauch und E. Bergman, *J. Org. Chem.* **26**, 3158 (1961); A.W. Baker und G. Harries, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1923 (1960); R.B. Woodward und R.H. Eastman, *Ibid.* **68**, 2229 (1946); D.S. Tarbell und W.E. Lovett, *Ibid.* **78**, 2259 (1956); W.J. Brehm und T. Levenson, *Ibid.* **76**, 5389 (1954); H.C. Volger und J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **77**, 1170 (1958); J.F. Arens, M. Fröling und A. Fröling, *Ibid.* **78**, 663 (1959).

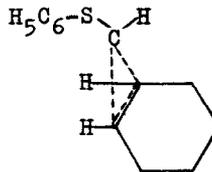
<sup>3</sup> Eine eingehendere Analyse dieser und anderer kernmagnetischer Resonanzspektren von Cyclopropan-Derivaten wird noch veröffentlicht.

beweisend<sup>4</sup>). Statt Butyl-lithium lässt sich als Metallierungsmittel auch Kalium-t-butanolat einsetzen. Wenn man bei  $-15^{\circ}\text{C}$  eine Suspension von Kalium-t-butanolat (25% Überschuss) in Isobuten und Chlormethyl-phenylsulfid 5 Stdn. rührt, so beträgt die Ausbeute an VIII rund 90% d.Th.

Metalliert man V mit Butyl-lithium oder Kalium-t-butanolat in Gegenwart von Cyclohexen, so entsteht ein Gemisch der beiden cis-trans-isomeren 7-Phenylmercapto-norcarane. Und zwar fallen die Isomeren im Verhältnis 2:1 an, wenn man bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit Butyl-lithium als Metallierungsmittel arbeitet. Nimmt man für die Addition des Phenylmercapto-carbens einen Dreizentrenmechanismus an, so sollte der zum cis-Derivat führende Übergangszustand IX wegen der stärkeren Abstoßung nichtgebundener Atome energiereicher sein als der zum trans-Addukt führende Komplex X. Das in grösserer



IX



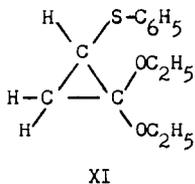
X

Ausbeute anfallende Isomere dürfte daher das trans-7-Phenylmercapto-norcaran sein. Die beiden Isomeren lassen sich chromatographisch an Aluminiumoxyd trennen. Bei beiden bilden die am Dreiring sitzenden Protonen im Kernresonanzspektrum ein  $A_2X$ -System mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten  $J_{AX}$ .<sup>5</sup>

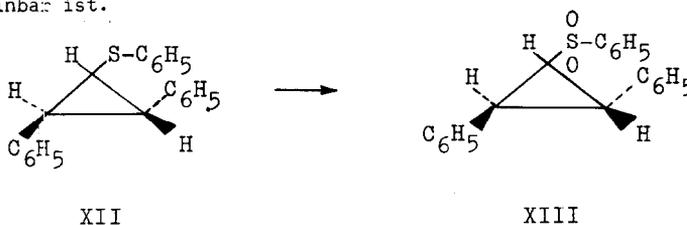
<sup>4</sup> H. Conroy in Advances in Organic Chemistry II S. 288, Interscience, New York (1960); L.M. Jackman, Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry S. 52, Pergamon Press, London (1959); K.B. Wiberg, Privatmitteilung. Wir danken Prof. K.B. Wiberg für wertvolle Hinweise bei der Interpretation der Spektren.

<sup>5</sup> Leider lassen sich die Kopplungskonstanten der beiden Isomeren einstweilen nicht für die Konfigurationszuordnung heranziehen, weil nicht eindeutig feststeht, ob beim Dreiring die trans-Kopplung wirksamer ist als die cis-Kopplung. Zwar scheint die Kopplungskonstante cis-ständiger

Auch mit Keten-diäthyl-acetal, das über eine besonders nucleophile Doppelbindung verfügen dürfte, reagiert VII glatt zum 1-Phenylmercapto-2,2-diäthoxy-cyclopropan (XI) (Ausbeute 80% d.Th.). XI widersteht der Raney-Nickel-Entschwefelung; seine Struktur folgt aber aus dem kernmagnetischen Resonanzspektrum.



Aufschlussreich ist schliesslich die Beobachtung, dass das Phenylmercapto-carben mit trans-Stilben anscheinend nur ein Stereoisomeres liefert<sup>6</sup> und zwar XII mit den beiden Phenylgruppen in trans-Stellung wie im eingesetzten Olefin. Offenbar addiert sich das Carben stereospezifisch an die Doppelbindung im Sinne einer cis-Addition. XII lässt sich bereitwillig zum Sulfon oxydieren, dessen Cyclopropan-Protonen im Protonresonanzspektrum ein ABX-System bilden, was nur mit den Konfigurationen XII und XIII vereinbar ist.



<sup>5</sup> (Fortsg. von S. 167)  
Wasserstoffe in der Mehrzahl der Fälle grösser zu sein als die trans-ständiger, doch lassen sich auch Ausnahmen anführen [vgl. etwa M.I. Rogers und J.D. Graham, *Mellon Letters* **35**, 8 (1961); M.E. Howden und J.D. Roberts, *Caltech Reports* **73** (1961); K.B. Wiberg, Privatmitteilung; R. Huisgen und G. Juppe, *Chem. Ber.* **94**, 2332 (1961); s. aber auch G.L. Closs und L.E. Closs, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5723 (1960)]. Im vorliegenden Falle ist beispielsweise das Triplet des X-Protons bei jenem Isomeren stärker aufgespalten, das in grösserer Ausbeute anfällt. Dennoch halten wir vorläufig dieses Isomere entsprechend den energetischen Überlegungen für das trans-Derivat.

<sup>6</sup> Die Stereochemie der Addition soll eingehend am cis- und trans-Buten-(2) untersucht werden.