

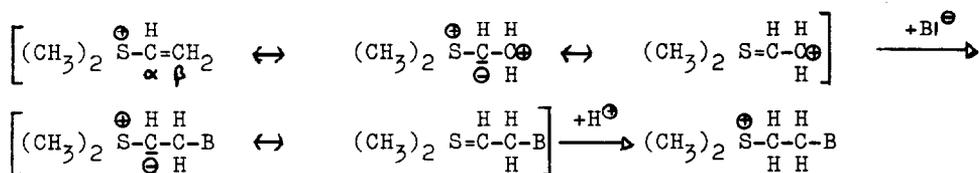
EINE STEREOSPEZIFISCHE SYNTHESE FÜR H<sup>1</sup>-H<sup>2</sup>-trans-CYCLOPROPANE

J. Gosselck, H. Ahlbrecht, F. Dost, H. Schenk u. G. Schmidt

Institut für Organische Chemie an der Universität Gießen

(Received in Germany 10 November 1967)

In wäßrig-alkoholischem Medium verläuft die basenkatalysierte Addition nucleophiler Agenzien an Dimethyl-vinyl-sulfoniumsalze nach W.v.E.DOERING (1) im Sinne folgenden Schemas:



Hierbei entstehen  $\beta$ -substituierte Dimethyl-äthyl-sulfoniumsalze. Dagegen führt die Umsetzung von  $\beta$ -substituierten bzw.  $\alpha,\beta$ -disubstituierten Dimethyl-vinyl-sulfoniumsalzen (2) mit Natriumsalzen CH-acider Verbindungen in absolutem Äthanol zu substituierten Cyclopropanen (3).

Die Konfiguration dieser Cyclopropane wurde durch Analyse ihrer NMR-Spektren bestimmt. Sie läßt sich für Verbindungen vom Typ III aus der Größe der Kopplungskonstanten  $J_{12} = 7.9-8,1$  Hz (Tab.1) nicht direkt entnehmen, da für Cyclopropane  $J_{\text{cis}}$  mit 9-11 Hz und  $J_{\text{trans}}$  mit 5-7 Hz angegeben wird (4). Um eine Zuordnung treffen zu können, haben wir die Cyclopropane IV untersucht (5). Da in Cyclopropanen  $J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$  ist (6), ergibt sich aus der Analyse der ABX-Spektren  $J_{\text{cis}} = 9,2-9,3$  Hz und  $J_{\text{trans}} = 7,8-8$  Hz (Tab.2). Außerdem haben wir das Cyclopropan IIIa untersucht. Hier sind aus Symmetriegründen die Protonen der cis-Form äquivalent, die der trans-Form nicht. Man findet für IIIa ein AB-Spektrum mit  $J = 7,9$  Hz. Damit kann aufgrund der Kopplungskonstanten allen Cyclopropanen des Typs III die trans-Konfiguration zugeschrieben werden.

In Analogie zum oben angegebenen Reaktionsverlauf nehmen wir als Primärschritt die Anlagerung des nucleophilen Agens am C <sub>$\beta$</sub> -Atom zu I an. Die für

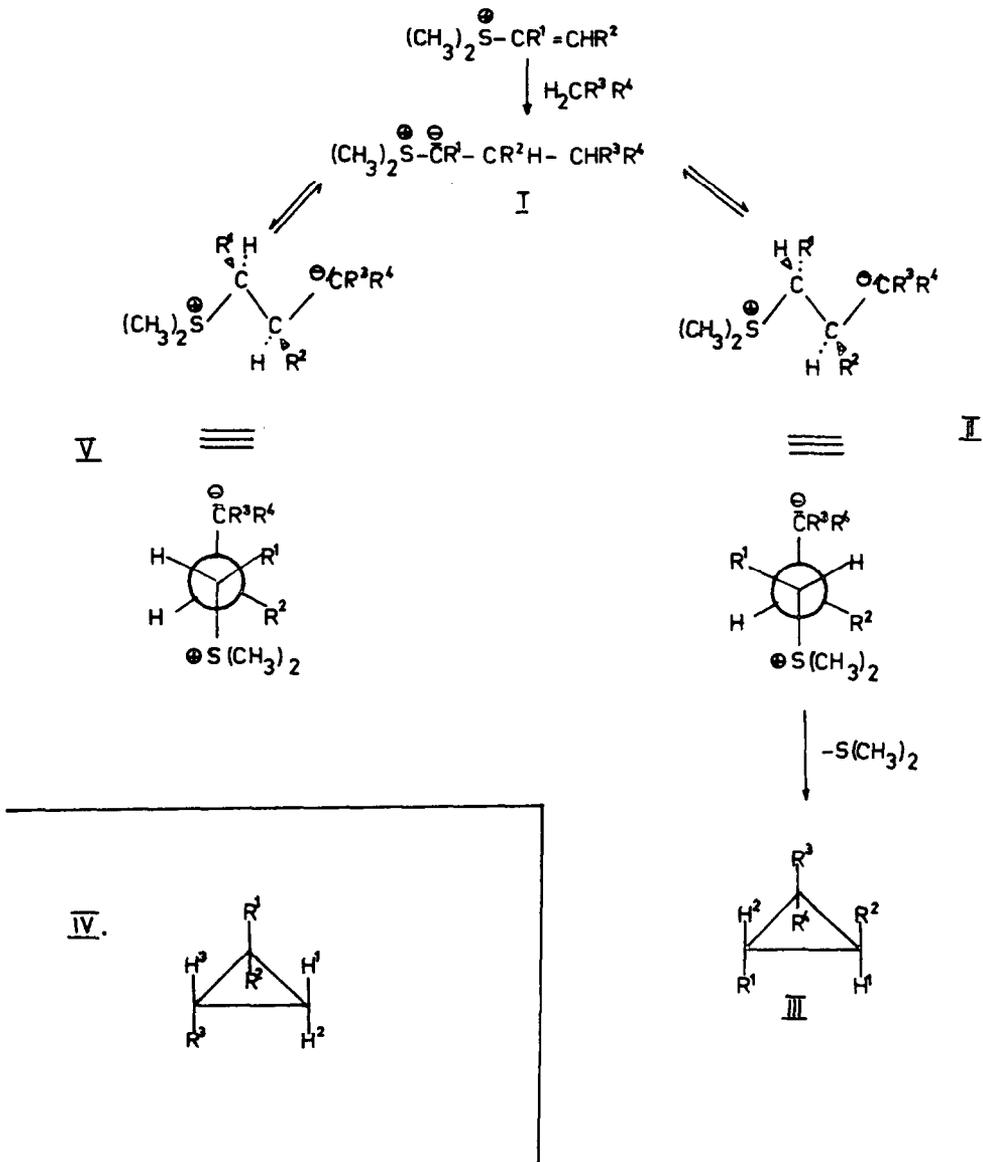
Tab. 1 NMR-Signale von III (7) sowie Ausbeuten und Schmelzpunkte

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup> (R <sup>4</sup> )	R <sup>4</sup> (R <sup>3</sup> )	H <sup>1</sup> (H <sup>2</sup> )	H <sup>2</sup> (H <sup>1</sup> )	J <sub>12</sub>	Schmp.	Ausb.
III a <sup>8)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C≡N	3,4	3,25	7,9	135°	22,5 %
b <sup>8)</sup>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C≡N	3,25	3,2	8,0	138°	9,5 %
9)	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C≡N	3,5	3,5	-		
c <sup>8)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C≡N	3,45	3,25	8,0	136°	18,8 %
d <sup>9)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C≡N	C≡N	3,7	3,15	8,1	68-9°	25 %
e <sup>9)</sup>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C≡N	C≡N	3,65	3,1	8,1	101-2°	20,1 %
f <sup>9)</sup>	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C≡N	C≡N	3,8	3,25	8,0	153°	9,4 %
g <sup>9)</sup>	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C≡N	C≡N	3,85	3,35	8,1	142°	28,6 %
h <sup>9)</sup>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C≡N	C≡N	3,6	3,6	-	140°	31 %
i <sup>9)</sup>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C≡N	C≡N	3,55	3,55	-	107°	14,5 %

Tab. 2 NMR-Signale von IV (7) sowie Ausbeuten und Schmelzpunkte

	R <sup>1</sup> (R <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup> (R <sup>1</sup> )	R <sup>3</sup>	H <sup>1</sup>	H <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	J <sub>12</sub>	J <sub>13</sub>	J <sub>23</sub>	Schmp.	Ausb.
a <sup>8)</sup>	C≡N	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,15	1,65	2,2	6,2	9,2	8,0	176-7°	30,3 %
b <sup>8)</sup>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,55	2,15	3,3	5	9,3	7,8	01	57,3 %
c <sup>9)</sup>	COOH	COOH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,65	2,05	3,1	5	9,3	7,8	102-3°	-

den Ringschluß zum Cyclopropan III günstige Konformation II wird entweder unmittelbar erreicht (I → II → III) oder bildet sich im Rahmen des mit Racemisierung am C<sub>α</sub>-Atom verbundenen Gleichgewichts V ⇌ I ⇌ II. Aus II findet dann durch S<sub>N</sub>i-Reaktion unter Abspaltung von Dimethylsulfid der Ringschluß zu III statt.



Literaturverzeichnis

- (1) W.v.E. Doering und K.C. Schreiber, J.Am.Chem.Soc. 77, 514 (1955)
- (2) J.Gosselck, L.Béress, H.Schenk u. G.Schmidt, Angew.Chem. 77, 1140 (1965)  
Angew.Chem.Internat.Ed. 4, 1080 (1965)
- (3) J.Gosselck, L.Béress u. H.Schenk, Angew.Chem. 78, 606 (1966)  
Angew.Chem.Internat.Ed. 5, 596 (1966)
- (4) Vgl. H.Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz, Springer-Verlag  
1965, S.105
- (5) Bezügl. der Darstellung dieser Cyclopropane siehe (3)
- (6) J.D.Graham und M.T.Rogers, J.Am.Chem.Soc. 84, 2249 (1962)
- (7) Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 mit Tetramethylsilan als  
inneren Standard aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm,  
die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.
- (8) Lösungsmittel: Hexadeuterobenzol
- (9) Lösungsmittel: Deuteriochloroform

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.