

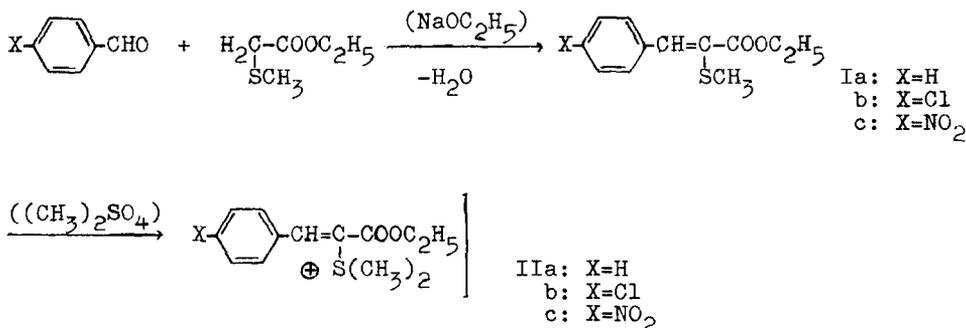
ZUR STEREOCHEMIE DER CYCLOPROPANSYNTHESEN UBER 1.4-SULFONIUMBETAINE

J.Gosselck und G.Schmidt

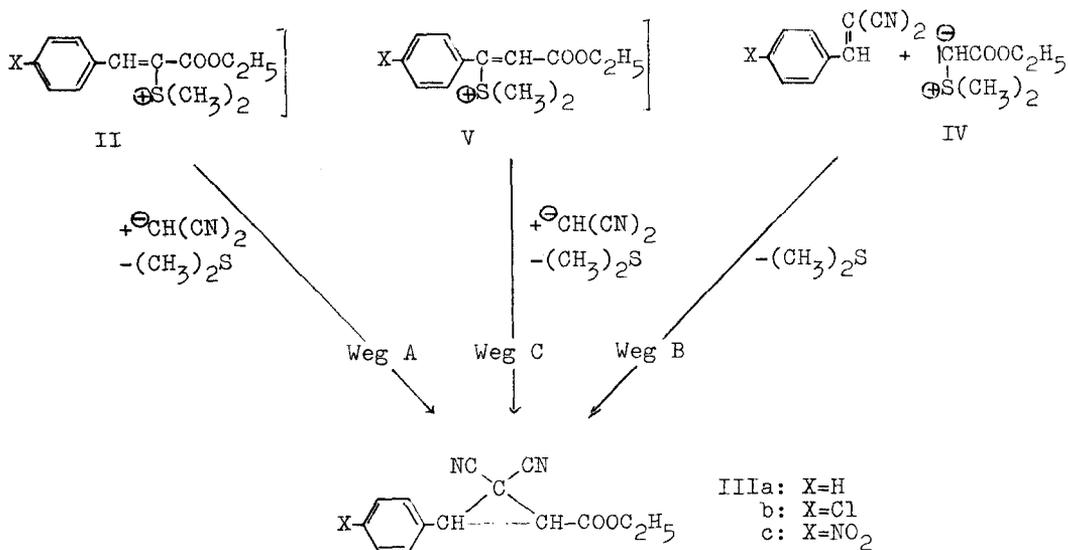
Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

(Received in Germany 13 May 1969; received in UK for publication 2 June 1969)

Durch Kondensation von Benzaldehyd, p-Chlor-benzaldehyd bzw. p-Nitrobenzaldehyd mit Methylmercapto-essigester in Gegenwart von Na-Athylat (1) wurden die Vinylthioäther (I) hergestellt (Ia: X=H, Kp. 100-111°/10⁻³ mm, n_D²⁰ 1.5806, Ausb. 63 %; Ib: X=Cl, Kp. 116-20°/10⁻³ mm, n_D²⁰ 1.5846, Ausb. 52 %; Ic: X=NO₂, Schmp. 49-50°, Ausb. 13 %) und mit Dimethylsulfat (5 Stdn. bei 100°) in die Vinylsulfoniumsalze (II) überführt (2) (IIa: X=H, Tetraphenylborat Schmp. 166-8°; IIb: X=Cl, Pikrylsulfonat Schmp. 171°; IIc: X=NO₂, Pikrylsulfonat Schmp. 216-7°).



Diese lieferten bei der Einwirkung von Na-Malodinitril die Cyclopropane (III) (Weg A), die sich in wesentlich besseren Ausbeuten auch durch Umsetzung von Dimethyl-sulfuranyliden-essigester (IV) mit Benzalmalodinitril, p-Chlor-benzalmalodinitril bzw. p-Nitro-benzalmalodinitril in absol. äthanolischer Lösung (Weg B) darstellen ließen (IIIa : Ausb. 63 %; IIIb: Ausb. 75 %; IIIc : Ausb. 83 %).

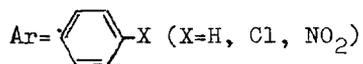
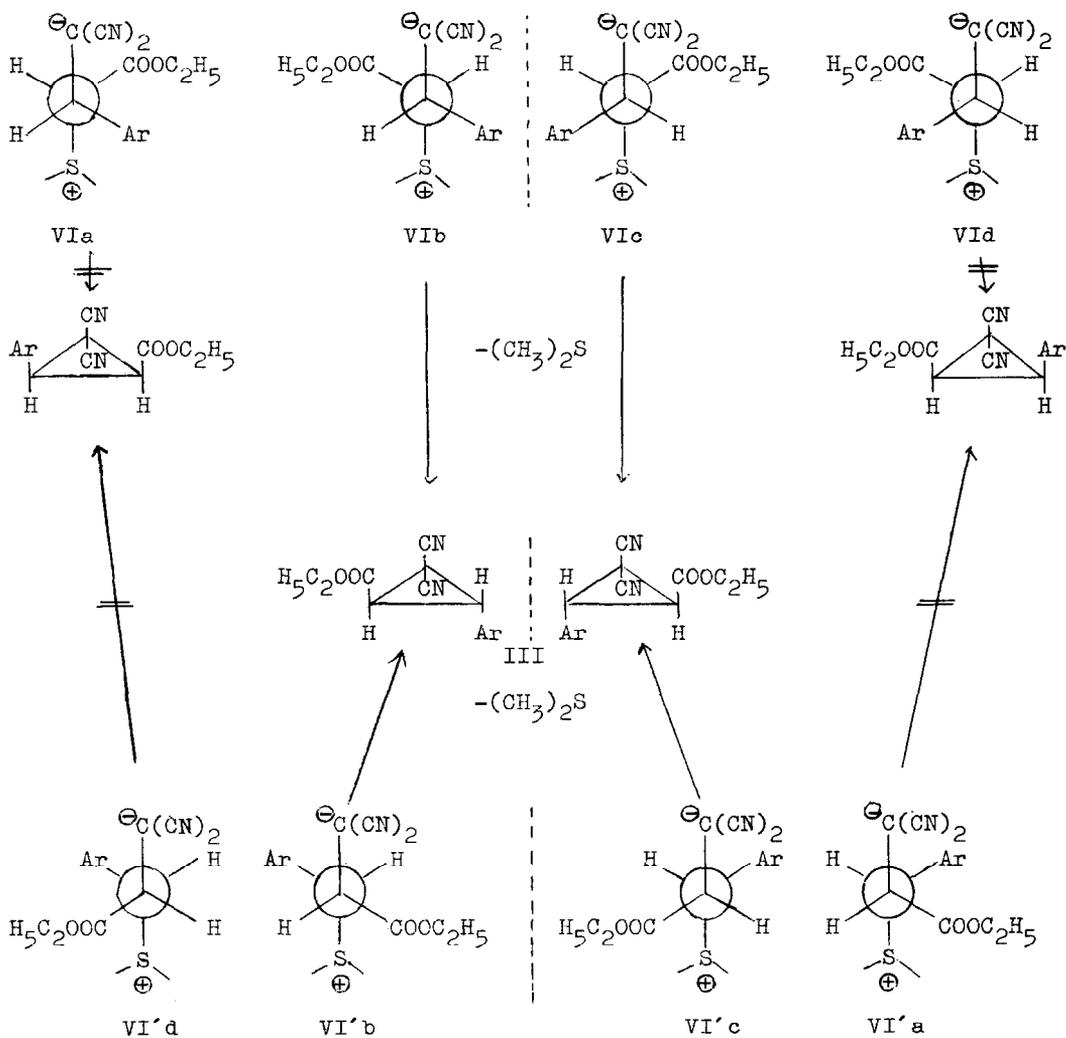


Die auf beiden Wegen gewonnenen Cyclopropane erwiesen sich als identisch mit den früher aus den (mit II isomeren) Vinyl-sulfoniumsalzen (V) (3) dargestellten Verbindungen (Weg C), für die wir anhand ihrer NMR-Spektren die trans-Konfiguration nachgewiesen hatten (4).

Daß sich bei allen drei Reaktionen identische und zwar immer die trans-Cyclopropane bilden, wird verständlich, wenn man als gemeinsame Zwischenstufe 1.4-Sulfoniumbetaine (5) annimmt, von denen jeweils 4 stereoisomere Formen denkbar sind. Dabei müssen aus (II) einerseits sowie aus (IV) und den Benzalverbindungen andererseits die gleichen 1.4-Sulfoniumbetaine entstehen, die in den für den Ringschluß ($\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion) erforderlichen Konformationen (VIa-VI d) wiedergegeben sind. (VI a) und (VI d) sind sterisch gehindert und daher an der Reaktion nicht beteiligt, (VI b) und (VI c) liefern das trans-Cyclopropan (III) (als Racemat).

Aus (V) müssen sich entsprechende 1.4-Sulfoniumbetaine (VI'a-VI'd) bilden, die sich von (VIa-VI d) nur durch die Vertauschung der Substituenten (Ar und COOC_2H_5) unterscheiden. Der Ringschluß erfolgt auch hier aus den sterisch

nicht gehinderten Formen (VI'b) und (VI'c), wobei identische Verbindungen (III) entstehen, wie man dem folgenden Schema entnimmt:



Literatur:

- (1) vgl. L.Horner u. E.-O.Renth, Liebigs Ann. Chem. 703 (1967) 37
- (2) vgl. J.Gosselck, L.Béress, H.Schenk u. G.Schmidt, Angew.Chem. 77
(1965) 1140
- (3) J.Gosselck, L.Béress u. H.Schenk, Angew. Chem. 78 (1966) 606
- (4) J.Gosselck, H.Ahlbrecht, F.Dost, H.Schenk u. G.Schmidt
Tetrahedron Letters 1968, 995
- (5) G.Schmidt u. J.Gosselck, Tetrahedron Letters 1969, im Druck

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Cassella-Farbwerken danken wir für Sachbeihilfen.