

YLIDE UND 1.4-SULFONIUMBETAINE ALS ZWISCHENSTUFEN BEI REAKTIONEN DER
VINYL-SULFONIUMSALZE

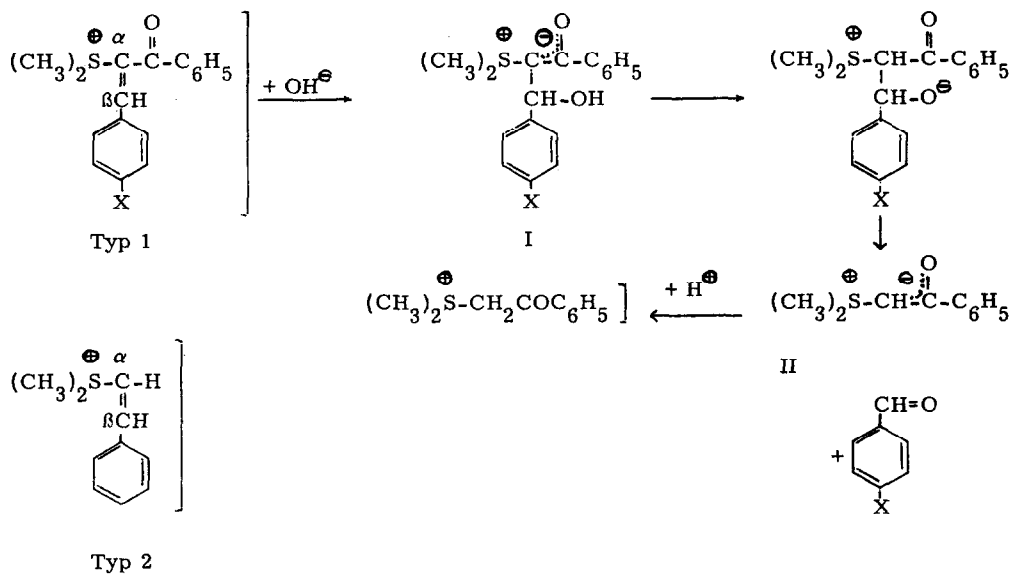
G. Schmidt und J. Gosselck

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 5 May 1969; received in UK for publication 4 June 1969)

In der Vinylgruppe substituierte Dimethyl-vinyl-sulfoniumsalze reagieren im basischen Medium unter Aufspaltung der C=C-Doppelbindung im Sinne einer Retro-Aldolspaltung, wenn sich am C_{α} -Atom eine CO-Gruppe befindet (Typ 1). Salze ohne CO-Gruppe am C_{α} -Atom (Typ 2) reagieren dagegen unter Eliminierung von Dimethylsulfid zu Epoxiden bzw. Acetylderivaten (1).

Diese Reaktivitätsunterschiede sind einerseits auf die unterschiedliche Polarisierung der Doppelbindung zurückzuführen. Außerdem müssen bei der Reaktion der Vinyl-sulfoniumsalze vom Typ 1 Zwischenstufen wie (I) und (II) angenommen werden, deren Bildung begünstigt ist, da es sich um mesomeriestabilisierte Sulfonium-ylide (2) handelt:

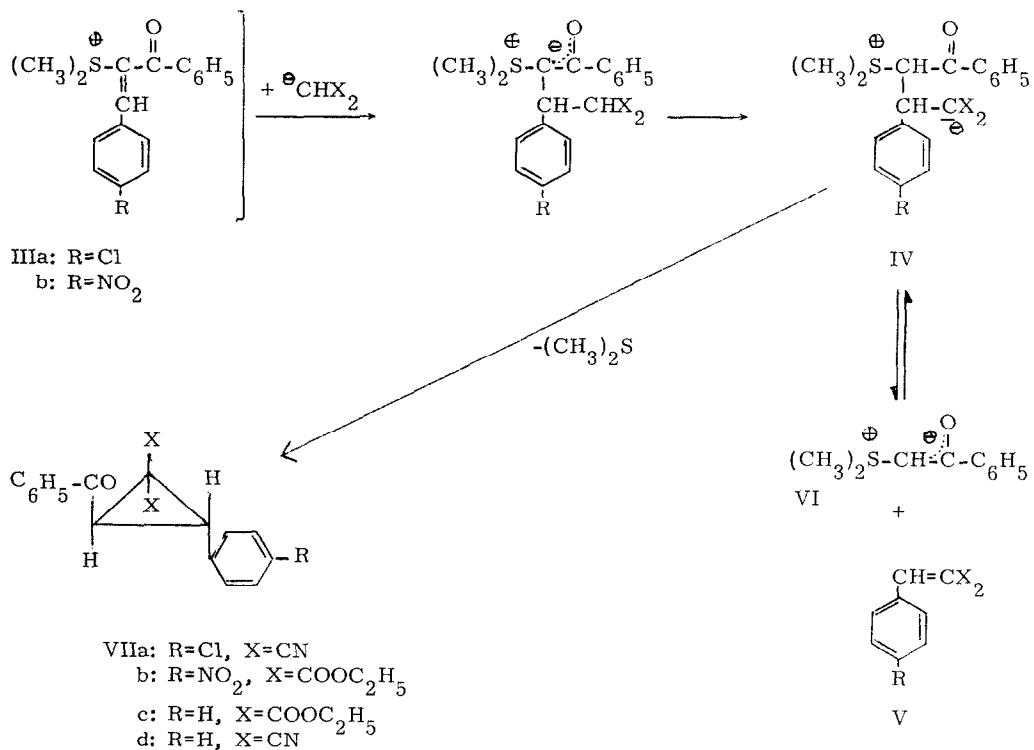


Die Anionen CH-acider Verbindungen reagieren mit Vinyl-sulfoniumsalzen vom Typ 2 zu substituierten Cyclopropanen (3).

Um zu prüfen, ob die Cyclopropan-Synthese auch auf Vinyl-sulfoniumsalze vom Typ 1 übertragbar ist oder ob diese analog ihrer Reaktion mit OH^- -Ionen unter Spaltung der C=C-Bindung die Benzalverbindungen (V) ergeben, wurden die Salze (IIIa) und (IIIb) in absol.

äthanolischer Lösung mit den Na-Salzen von Malodinitril bzw. Malonsäure-diäthylester umgesetzt. Dabei wurden die Cyclopropan-Derivate (VIIa) (Schmp. $177-9^\circ$, Ausb. 53%) bzw. (VIIb) (Schmp. $96-7^\circ$, Ausb. 26%) erhalten.

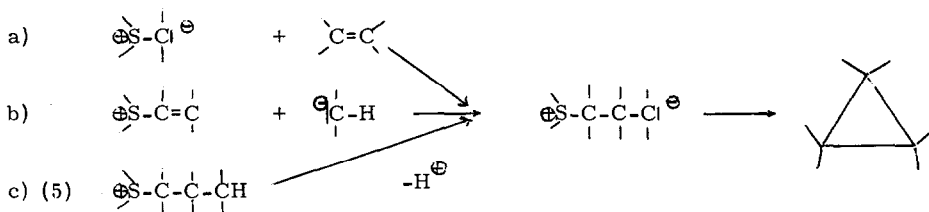
Zur Erklärung nehmen wir ein Gleichgewicht zwischen dem 1,4-Sulfoniumbetain (IV) einerseits sowie (V) und (VI) andererseits an, das ständig durch die irreversible $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion zum Cyclopropan (VII) gestört wird.



Dafür spricht, daß sich die Cyclopropane (VIIa) und (VIIb) auch durch Umsetzung äquimolarer Mengen p-Chlor-benzalmalonitril (V: R = Cl, X = CN) bzw. p-Nitro-benzalmalonester (V: R = NO₂, X = COOC₂H₅) und Dimethylsulfuranylidin-acetophenon (VI) in absol. äthanolischer Lösung gewinnen lassen (Ausb. 77,5% bzw. 36,5%) (4).

Ferner ergab die Umsetzung von (VI) mit Benzalmalonsäure-diäthylester bzw. Benzalmalonitril die Cyclopropane (VIIc) (Kp. 162-4°/10⁻³ mm, Ausb. 29%) bzw. (VIId) (Schmp. 132°, Ausb. 66%).

Somit lassen sich 3 Wege zur Gewinnung von Cyclopropanen aus Sulfonium-Verbindungen über die gemeinsame Zwischenstufe eines 1.4-Sulfonium-betains deuten:



Literatur:

- (1) J. Gosselck, G. Schmidt, L. Béress, H. Schenk, *Tetrahedron Letters* **1968**, 331
- (2) A. W. Johnson, "Ylid Chemistry", Academic Press, New York and London, 1966, p. 304-366
- (3) J. Gosselck, L. Béress, H. Schenk, *Angew. Chem.* **78** (1966) 606; J. Gosselck, H. Ahlbrecht, F. Dost, H. Schenk, G. Schmidt, *Tetrahedron Letters* **1968**, 995
- (4) Zur Umsetzung von (VI) mit Benzalacetophenon vgl.: B. M. Trost, *J. Amer. chem. Soc.* **89** (1967) 138
- (5) J. Gosselck, G. Schmidt, *Angew. Chem.* **80** (1968) 439

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