

CYCLOPROPYL-SULFONIUMSALZE DURCH UMSETZUNG
VON SULFONIUM-YLIDEN MIT DIMETHYL-VINYLSULFONIUM-BROMID

G. Schmidt und J. Gosselck
Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

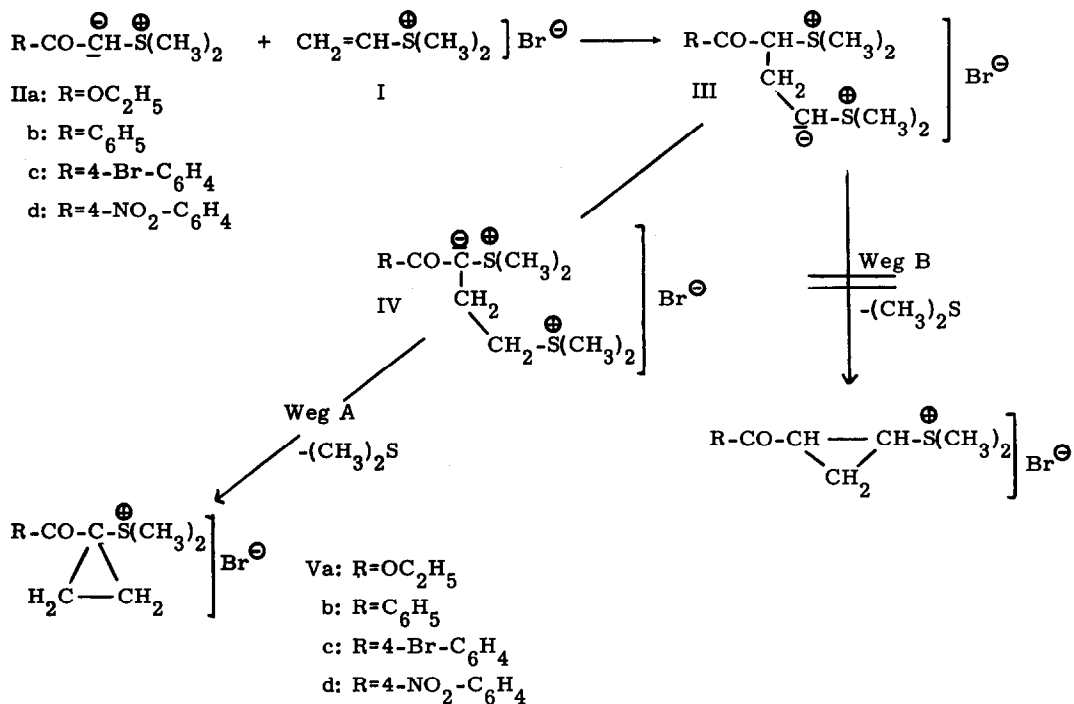
(Received in Germany 11 July 1969; received in UK for publication 21 July 1969)

CH-acide Verbindungen reagieren mit Dimethyl-vinyl-sulfoniumsalzen im Sinne einer MICHAEL-Addition. Primär müssen dabei Sulfonium-ylide entstehen, die in aprotischen Lösungsmitteln in 1,4-Sulfonium-betaine übergehen. Diese liefern unter Abspaltung von Dimethylsulfid (S_Ni -Reaktion) Cyclopropanderivate (1).

Eine entsprechende Reaktion beobachteten wir bei der Umsetzung von Vinyl-dimethyl-sulfoniumbromid (I) mit äquimolaren Mengen der carbonyl-stabilisierten Sulfonium-ylide (IIa-IId) in absol. Äthanol. Die Reaktion verläuft exotherm und unter Abspaltung von Dimethylsulfid. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich die Cyclopropyl-sulfoniumsalze (Va - Vd) als Pikrylsulfonate bzw. Tetraphenylborate isolieren (Va: $R=OC_2H_5$, Pikrylsulfonat Schmp. $138-41^\circ$, Rohausb. 77%; Vb: $R=C_6H_5$, Pikrylsulfonat Schmp. $208-9^\circ$, Rohausb. 33% - Tetraphenylborat Schmp. $199-201^\circ$, Rohausb. 31%; Vc (2): $R=4-Br-C_6H_4$, Pikrylsulfonat Schmp. 209° , Rohausb. 73%; Vd (2): $R=4-NO_2-C_6H_4$, Pikrylsulfonat Schmp. 210° , Rohausb. 58%).

Die 1.1-Stellung der Substituenten am Cyclopropanring geht aus dem NMR-Spektrum des Salzes (Vb) hervor (Vb Pikrylsulfonat, gemessen in CD_3NO_2 : Multiplett, Schwerpunkt δ 7.66, 5 H, C_6H_5 ; Triplets δ 4.94 und δ 3.33, je 2 H, Cyclopropyl-H; Singulett δ 3.11, 6 H, $S(CH_3)_2$).

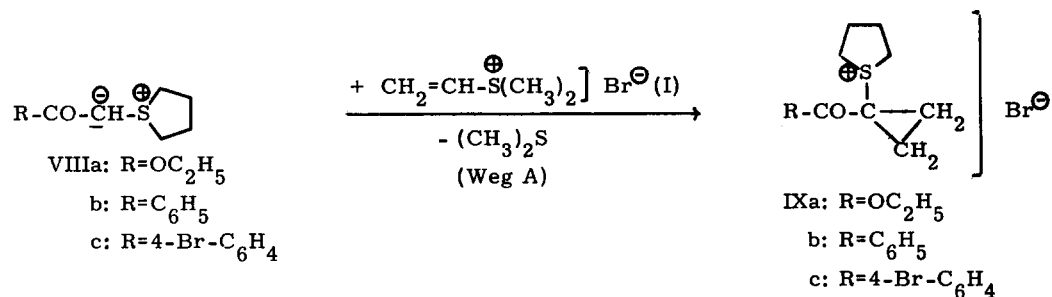
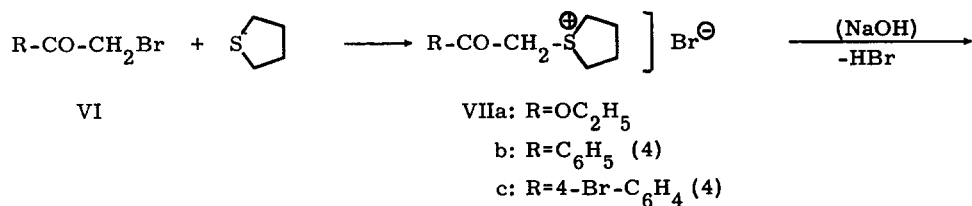
Die Reaktion verläuft also unter intramolekularer "Umylidierung" (III \rightarrow IV) (Weg A). Die Bildung von (IV) dürfte begünstigt sein, da es sich um ein carbonyl-stabilisiertes Ylid-Salz handelt.



Einen unabhängigen Beweis für den postulierten Reaktionsablauf lieferte die Umsetzung der Ylide (VIII), die wir über die Sulfonium-bromide (VII) (VII a: R=OC₂H₅, Schmp. 122-4°, Ausb. 72,5%) darstellten (3) (VIIIa: R=OC₂H₅, hellgelbes Öl, n_D²⁰ 1.5426, Ausb. 65%; VIIIb (2): R=C₆H₅, Schmp. 82-85°, Rohausb. 80%; VIIIc (2): R=4-Br-C₆H₄, konnte nur als zähes Öl gewonnen werden, für das keine befriedigenden Analysenwerte erhalten wurden).

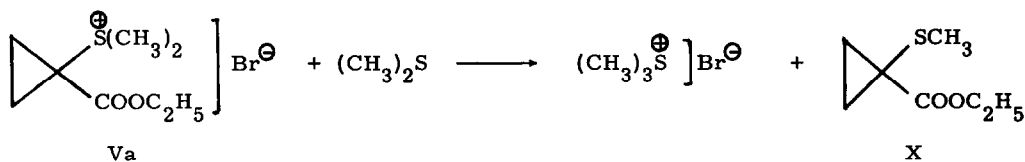
Bei der Reaktion äquimolarer Mengen von (I) und (VIIIa - VIIIc) in absol. Äthanol wird Dimethylsulfid abgespalten. Die analytischen Daten der isolierten Salze IX (IXa: R=OC₂H₅, Tetraphenylborat Schmp. 135-40°, Ausb. 52%; IXb (2): R=C₆H₅, Pikrylsulfonat Schmp. 202°, Ausb. 68%; IXc (2): R=4-Br-C₆H₄, Pikrylsulfonat Schmp. 211°, Ausb. 73% - Bromid Schmp. 146° - Jodid Schmp. 153-6°) sowie das NMR-Spektrum von (IXc) (IXc Jodid, gemessen in DMSO-d₆: Multipllett, Schwerpunkt δ 7.77, 4 H, C₆H₄Br; Triplets δ 4.8 und δ 3.28, je 2 H, Cyclopropyl-H; Multiplets, Schwerpunkt δ 3.78 und δ 2.25, je 4 H, S-(CH₂)₄-) beweisen den Verbleib des Thiophanrestes im Molekül, woraus die 1.1-Stel-

lung der Substituenten am Cyclopropanring und damit auch der Verlauf der Reaktion nach Weg A zwangsläufig folgen.



Cyclopropyl-sulfoniumsalze sind bisher nicht beschrieben; sie werden als Zwischenstufe bei der Bildung von Cyclopropyl-thioäthern aus 5-Brom-acrylverbindungen vermutet (5).

Aus dem bei der Umsetzung von Dimethyl-sulfuranyliden-essigester (IIa) mit (I) anfallenden Reaktionsgemisch scheidet sich nach mehrtägigem Stehen Trimethyl-sulfoniumbromid kristallin ab, aus der äthanolischen Lösung läßt sich 1-Methylmercapto-1-carbäthoxy-cyclopropan (X) isolieren (X: Kp. 77-81°/10 mm, n_D²⁰ 1.4522, Ausb. 14, 5%).



Das NMR-Spektrum von (X) (in CDCl₃: Quartett δ 4.18, 2 H, CO₂CH₂; Singulett δ 2.21, 3 H, SCH₃; Multipl. δ 1.04 - δ 1.71, 7 H, CO₂CCH₃ und Cyclopropyl-H)

steht im Einklang mit der postulierten Struktur.

Literatur:

- (1) J. Gosselck u. G. Schmidt, Tetrahedron Letters 1969, im Druck.
- (2) H. Stange, Diplomarbeit, Universität Giessen, in Vorbereitung.
- (3) Die Darstellung des Xlids (VIIIa) erfolgte analog zu der des Dimethyl-sulfuranyliden-essigesters: G.B. Payne, J.org.Chemistry 32 (1967) 3351, die der Ylide (VIIIb) und (VIIIc) analog zu der des Dimethyl-sulfuranyliden-acetophenons: K.W. Ratts und A.N. Yao, J.org.Chemistry 31 (1966) 1185.
- (4) T. Hashimoto, H. Kitano u. K. Fukui, J.Chem.Soc. Japan, pure chem. Sect. 89 (1968) Nr. 1, 83.
- (5) G.B. Payne u. M.R. Johnson, J.org.Chemistry 33 (1968) 1285.

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