

DARSTELLUNG VON 1.1.2- UND 1.1-SUBSTITUIERTEN CYCLOPROPYL-TRIPHENYL-
PHOSPHONIUM-SALZEN DURCH UMSETZUNG VON VINYL-SULFONIUM-SALZEN UND
TRIPHENYLPHOSPHONIUM-YLIDEN

R. Manske und J. Gosselck

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 28 1971; received in UK for publication 6 May 1971)

In einer ausgeheizten Apparatur wurden unter Schutzgas cis-Styryl-dimethyl-sulfonium-tetrafluoroborat Ia (1, 2), Dimethyl-vinyl-sulfonium-bromid Ib (3) und Vinyl-thiophanium-bromid Ic (4) mit äquimolaren Mengen einiger - nach der NaNH_2 -Methode (5) dargestellten - Triphenylphosphonium-ylide IIa-d (6, 7) in absolutem THF umgesetzt.

Dabei bildeten sich unter Abspaltung von Dimethylsulfid (bzw. Thiophan) 1.1.2- und 1.1-substituierte Cyclopropyl-triphenylphosphonium-salze IIIa-d (Weg A).

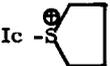
In einigen Fällen entstanden mit den Sulfoniumsalzen Ia und Ib als Neben- oder Hauptprodukte α -methylierte Triphenylphosphonium-salze IVa-c der eingesetzten Triphenylphosphonium-ylide unter Rückbildung des Vinyl-thioäthers (Weg B). Bei der Umsetzung der Triphenylphosphonium-ylide IIe-g (6, 8, 9) $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\text{R}_{e-g}, \text{R}_e = -\text{H}, \text{R}_f = -\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5, \text{R}_g = -p-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4)$ entstanden schließlich nur noch die den eingesetzten Yliden entsprechenden Triphenylphosphoniumsalze. Das bekannte Cyclopropyl-triphenylphosphonium-bromid (10) ließ sich so bisher nicht gewinnen.

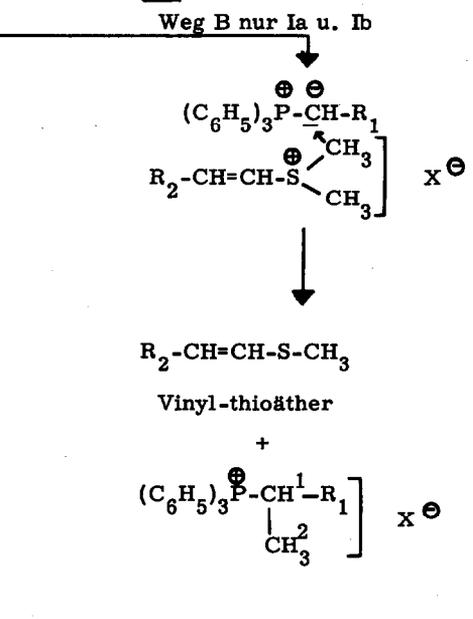
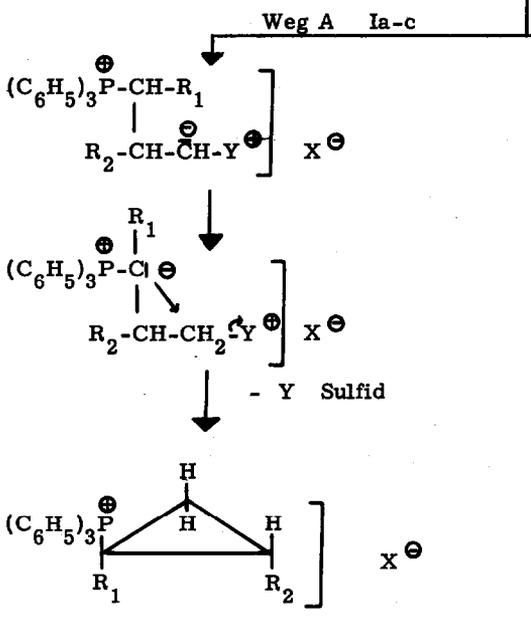
Die Bildung der mehrfach substituierten Cyclopropyl-triphenylphosphonium-salze erfolgt analog einem Reaktionsmechanismus, der bereits für die Bildung der Cyclopropyl-sulfonium-salze bewiesen wurde (11, 12).

Die Sulfonium-salze Ia-c addieren sich in einem der Michael-Addition ähnlichen Schritt an das Ylid, wodurch sich ein unbeständiges 1.4-Phosphonium-betain (bzw. Sulfonium-ylid) bildet. Durch Umlagerung eines Protons ("Umylidierung") entsteht dann ein neues substituiertes Phosphonium-ylid (bzw. 1.4-Sulfonium-betain), das sich unter Abspaltung von Dimethylsulfid (bzw. Thiophan) zu dem Cyclopropyl-triphenylphosphonium-salz stabilisiert (Weg A).



- R₁
- IIa -CH₃
 - IIb -C₆H₅
 - IIc 4-CH₃-C₆H₄
 - IId -COOC₂H₅

- | Y [⊕] | R ₂ | X [⊖] |
|--|--------------------------------|------------------------------|
| Ia -S [⊕] (CH ₃) ₂ | -C ₆ H ₅ | BF ₄ [⊖] |
| Ib -S [⊕] (CH ₃) ₂ | -H | Br [⊖] |
| Ic -S [⊕]  | -H | Br [⊖] |



R ₁	R ₂	X [⊖]
IIIa -CH ₃	-H	Br [⊖] 1)
IIIb -C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	BF ₄ [⊖]
IIIc -C ₆ H ₅	-H	Br [⊖]
IIId 4-CH ₃ -C ₆ H ₄	-H	Br [⊖]

R ₁	R ₂	X [⊖]
IVa -CH ₃	-H	Br [⊖]
IVb -C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	BF ₄ [⊖]
IVc -COOC ₂ H ₅	-C ₆ H ₅	BF ₄ [⊖]

1) Als Tetraphenylborat isoliert.

Das Vinyl-thiophanium-bromid Ic wurde dargestellt, um neben den Sulfoniumsalzen Ia und Ib ein nicht alkylierendes Vinyl-sulfonium-salz einsetzen zu können. Es sollten damit störende Alkylierungen umgangen und die Cyclopropyl-triphenylphosphonium-salze IIIa, c und d auf einen zweiten Weg gewonnen werden.

Hierzu wurde Thiophan mit β -Bromäthanol in siedendem Aceton zu β -Hydroxy-äthylthiophanium-bromid Ic₁ (an der Luft zerfließlich) umgesetzt, dieses mit PBr₃ (ohne Lösungsmittel) in β -Bromäthyl-thiophanium-bromid Ic₂ (Fp.: 126° C) überführt und aus diesem durch Eliminierung von HBr mit Ag₂O das Vinyl-thiophanium-bromid Ic (4) (Zers.: 80-85° C, zerfließt langsam an der Luft) gewonnen.

Alle drei Sulfonium-salze wurden für analytische Untersuchungen in Pikrylsulfonate überführt (Ic₁ Zers.P.: 187° C, Ic₂ Zers.P.: 184° C, Ic Zers.P.: 185/6° C).

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Festpunkte

Ausgangsprodukte	Endprodukte	Zeit in Stunden	Temp. °C	Ausbeuten in % ³⁾	Fp in °C
Ib + IIa	IIIa ¹⁾	24	65	31	218/9 ¹⁾
	IVa			17	239/40
Ic + IIa	IIIa ^{1, 2)}	10	65	32	218/9 ¹⁾
Ia + IIb	IIIb	48	20	20	230/1
	IVb	anschl. 1	65	43	193
Ib + IIb	IIIc	55	45	63 (83)	268
Ic + IIb	IIIc	72	20	51 (80)	268
		anschl. 1	65		
Ib + IIc	IIIId	48	20	61 (87)	244/5
Ic + IIc	IIIId	24	20	60 (84)	244/5
Ia + IIIId	IVc	48	65	39 (75)	120/1

1) Als Teträphenylborat isoliert.

2) Es entstanden noch 34% Triphenyl-äthyl-phosphonium-bromid.

3) Die Ausbeute bezieht sich auf die Menge des eingesetzten Sulfoniumsalzes und reines Endprodukt. Ausbeute des Rohprodukts steht in Klammer.

Die Struktur der Phosphoniumsalze IIIa-d und IVa-c stimmt mit den Analysen (4) und den H-NMR-Spektren (Tabelle 2) überein.

Außerdem konnten die Phosphoniumsalze IVa-c auch auf unabhängigem Weg gewonnen werden (4).

Tabelle 2 und 3: Chemische Verschiebung (δ in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz).

TMS als innerer Standard

Tab. 2:	Lsgm.	Cyclopropyl Pr.	sonstige Pr.
IIIa	D ₃ C-CN	0,83-1,37 (m) 4 H	1,49 (d) 3 H (-CH ₃ , J _{P,H} , R ₁ = 14)
IIIb	D ₃ C-NO ₂	2,17-2,70 (m) 2 H 3,13 (o) 1 H	7,13 (m) 10 H _{arom.}
IIIc	D ₃ C-NO ₂	1,60-2,04 (m) 4 H	7,33 (m) 5 H _{arom.}
IIId	D ₃ C-NO ₂	1,63-2,04 (m) 4 H	7,15-7,5 4 H _{arom.} 2,34 (d) 3 H (p-CH ₃ -)

Tab. 3:	R ₁	X [⊖]	Lsgm.	H ¹	H ²	J _{P,H} ¹	J _{P,H} ²	J _H ^{1,H} ²
IVa	-CH ₃	Br [⊖]	CDCl ₃	4,41 (q) 1 H	1,41 (m) 6 H	11	19	7
IVa	-CH ₃	BF ₄ [⊖]	CDCl ₃	4,77 (q) 1 H	1,40 (m) 6 H	11	19	7
IVb	-C ₆ H ₅	BF ₄ [⊖]	D ₃ C-NO ₂	4,99 (sex.) 1 H	1,94 (q) 3 H	14	18	7
IVc	-COOC ₂ H ₅	BF ₄ [⊖]	CDCl ₃	5,18 (o) 1 H	1,68 (q) 3 H	14,5	18	7

Die Triphenylphosphonium-Gruppe liegt bei $\delta = 7,60 - 8,10$ ppm.

Literatur:

1. M.C. Caserio, R.E. Pratt u. R.J. Holland, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5451 (1961)
2. W.E. Truce u. J.A. Simms, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2756 (1956)
3. W.v.E. Doering u. K.C. Schreiber, J. Amer. chem. Soc. **77**, 514 (1955)
4. R. Manske, Diplomarbeit (1971) Universität Giessen
5. G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Ann. Chem. **619**, 10 (1958)
6. U. Schöllkopf, Angew. Chem. **71**, 271 (1959)
7. G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1956)
8. F. Ramirez u. S. Dhersowitz, J. Org. Chem. **22**, 41 (1957)
9. M. Grayson u. P.T. Keough, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3919 (1960)
10. E.F. Schweizer, C.J. Berninger u. J.G. Thompson, J. Org. Chem. **33**, 335 (1967)
11. G. Schmidt u. J. Gosselck, Tetrahedron Letters 1969, **39**, 3445
12. J. Gosselck u. G. Schmidt, Tetrahedron Letters 1969, **31**, 2615

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Farbwerken Cassella danken wir auch dieses Mal für Sachbeihilfen.