

1.1-DISUBSTITUIERTE CYCLOPROPYLSULFONE AUS VINYL-DIMETHYL-SULFONIUM-BROMID UND METHYLEN-BIS- bzw. MONO-SULFONEN

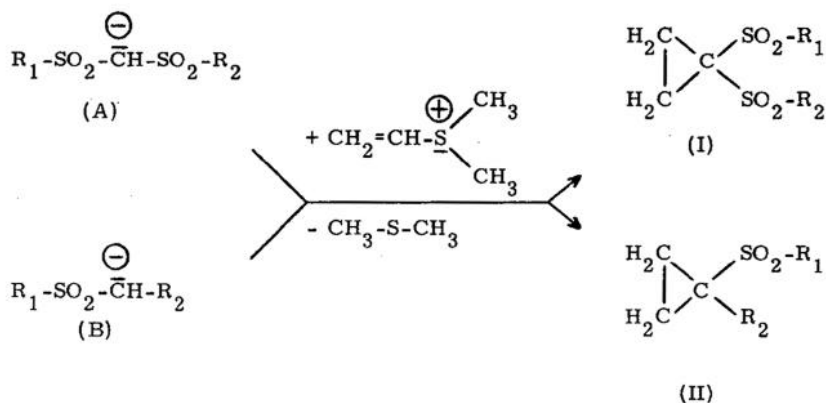
G. Becker und J. Gosselck

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 17 September 1971; received in UK for publication 28 September 1971)

Die Umsetzung von Vinyl-dimethyl-sulfonium-bromid mit Na-Salzen CH-acider Verbindungen in wasserfreier alkoholischer Lösung führt zu 1.1-disubstituierten Cyclopropanen (1). Der Mechanismus dieser Reaktion wurde geklärt (2); danach erfolgt als Primärschritt ein nucleophiler Angriff des Carbanions auf das  $\beta$ -ständige C-Atom der Vinylgruppe. Das dabei gebildete instabile Ylid geht unter Protonenwanderung ("Umylidierung") in ein 1.4-Sulfoniumbetain über, welches in einer  $S_Ni$ -Reaktion unter spontaner Abspaltung von Dimethylsulfid den Dreiring schließt.

Die Frage, ob auch Methylene-bis- bzw. mono-sulfone dieser Reaktion zugänglich sind, untersuchten wir durch Einwirkung absoluter äthanolischer Lösungen oder Suspensionen der Na-Salze der Verbindungen (A) und (B) auf absolute methanolische Lösungen von



überschüssigem Vinyl-dimethyl-sulfonium-bromid <sup>x)</sup>. Nach 18-20stündigem Rühren bei Raumtemperatur isolierten wir aus dem Reaktionsgemisch 1.1-disubstituierte Cyclopropylsulfone der Typen (I) und (II).

Tab. 1: Cyclopropylsulfone vom Typ (I)

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute	Fp
(a)	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	21,7%	121°C
(b)	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	24,8%	131°C
(c)	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	25,8%	149°C
(d)	-p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	21,4%	161°C
(e)	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		13,3%	274°C (Zers.)
(f)	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	24,1%	92°C
(g)	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	30,6%	129°C

Das 1.1-Cyclopropyl-bis-äthylsulfon (b) wurde bereits auf anderem Wege dargestellt (3). Durch Behandeln der Verbindung mit 57%iger siedender Jodwasserstoffsäure tritt Ringöffnung zum 1.1-disubstituierten 3-Jod-propan ein, vergl. (3).

Die NMR-Spektren (aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> mit TMS als innerem Standard) zeigen bei den Verbindungen (a) - (f) für die vier Cyclopropylprotonen Singulets mit  $\delta = 1,80 - 2,00$  ppm, dagegen erhält man bei (g) ein Multiplett mit  $\delta = 1,70 - 2,00$  ppm.

x)

Interessanterweise gelingt die Reaktion nur mit frisch zubereitetem, unter Argon abgesaugtem und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetem Vinylsulfoniumsalz.

Tab. 2: Cyclopropylsulfone vom Typ (II)

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute	Fp
(a)	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69,7%	113°C
(b)	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66,4%	138°C
(c)	-p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77,4%	99°C
(d)	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81,0%	92°C

Diese Verbindungen sind im Gegensatz zu den 1.1-disubstituierten Cyclopropyl-bis-sulfonen völlig inert gegen HX-Reagentien. Die NMR-Spektren (aufgenommen in CDCl<sub>3</sub> mit TMS als innerem Standard) zeigen für die vier Cyclopropylprotonen ein A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Muster. Jeweils die beiden cis-ständigen Protonen sind chemisch äquivalent und unterscheiden sich von den anderen beiden durch ihre chemische Verschiebung:

Multipllett  $\delta = 1,10 - 1,50$  ppm, 2 H; Multipllett  $\delta = 1,55 - 1,95$  ppm, 2 H.

Literatur:

- 1.) J. Gosselck und G. Schmidt, Angew.Chem. 80, 439 (1968)
- 2.) G. Schmidt und J. Gosselck, Tetrahedron Letters 1969, 2623
- 3.) E. Rothstein, J.chem.Soc. 1940, 1560.

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