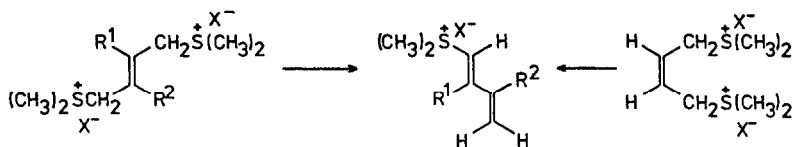


SYNTHESE VON OXIRANEN AUS BUTADIENYLSULFONIUMSALZEN¹⁾

Heinz Braun^{*)}, Gerhard Huber und Günter Kresze
 Organisch-chemisches Laboratorium
 der Technischen Universität
 8 München, Arcisstrasse 21

(Received in Germany 22 August 1973; received in UK for publication 3 September 1973)

Bei der Reaktion der (E)-Butenylbissulfoniumsalze 1²⁾ und des (Z)-Butenylbissulfoniumsalzes 1'³⁾ mit äquivalenten Mengen Alkoholat werden (E)-Butadienylsulfoniumsalze 2 gebildet.

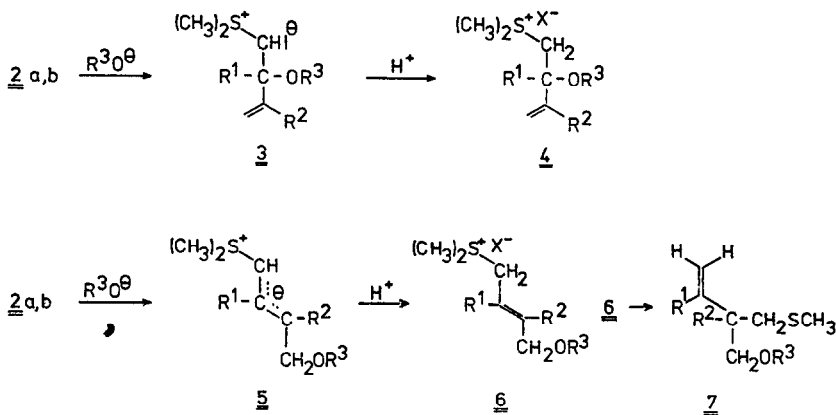


1 a R¹=R²=H
 b R¹=CH₃ R²=H
 c R¹=R²=CH₃
 X=Br oder Cl

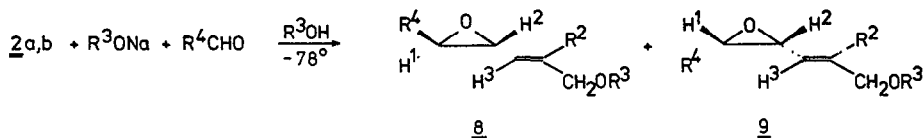
2 a R¹=R²=H
 b R¹=H R²=CH₃
 c R¹=R²=CH₃

1' a X=Br

Die Verbindungen 2 a und b addieren in Gegenwart von Alkoholat die Alkohole R³OH unter Bildung der Monoadditionsprodukte 4 bzw. 6¹⁾. Die Reaktion sollte über die Ylidzwischenstufen 3 bzw. 5 verlaufen.



Wir haben versucht, die Ylide 3 bzw. 5 mit aromatischen Aldehyden abzufangen⁴⁾: Zu alkoholischen Lösungen der Diensulfoniumsalze 2a bzw. b und eines Aldehyds wurden bei -78° langsam äquimolare Mengen von Natriumalkoholat-Lösungen getropft. Nach den H^1 -NMR-spektroskopischen Untersuchungen enthielten die Reaktionsgemische hauptsächlich die stereoisomeren Oxirane 8 und 9, deren Bildung über das Ylid 5 verläuft.



Oxirane mit einem 1-Alkoxy-2-propenyl-Rest, die bei der Reaktion von 3 mit Aldehyden entstehen sollten, konnten NMR-spektroskopisch in keinem Fall nachgewiesen werden.

Die Addition von Alkoholat-anionen an Butadienylsulfoniumsalze erweist sich damit als neuer Weg zur Darstellung substituierter Allylid-Zwischenstufen. Unsubstituierte Allylide sind in den letzten Jahren durch Deprotonierung von Allylsulfoniumsalzen zugänglich geworden^{4f,g)}.

Die 8/9-Rohprodukte enthielten noch 5 - 10% des über 6 gebildeten Sulfids 7¹⁾. Das Nebenprodukt ist destillativ leicht abzutrennen.

Zur Darstellung der 8/9-Gemische können an Stelle der Butadienylsulfoniumsalze 2 auch ihre Vorstufen, die Bissulfoniumsalze 1 eingesetzt werden. Die Reaktion der 1 mit Aldehyden und zwei Mol Alkoholat ergibt ähnliche Ausbeuten wie bei Verwendung von 2. Unsere bisherigen Ergebnisse über die 8/9-Darstellung sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1
AUSBEUTEN (%) UND PRODUKTVERTEILUNG DER OXIRAN-DERIVATE 8 UND 9

<u>8/9</u>	R ²	R ³	R ⁴	<u>8/9</u> -Ausbeute ^{a)}	<u>8</u> ^{b)}	<u>9</u> ^{b)}
a	H	CH ₃	C ₆ H ₅	79/80 ^{c)}	75	25
b	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	90	d)	d)
c	H	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	41 ^{c)}	d)	d)
d	H	CH ₃	(p)O ₂ N-C ₆ H ₄	69	70	30
e	H	CH ₃	1-Naphthyl	78/75 ^{c)}	65	35
f	H	CH ₃	9-Anthryl	65	> 90	< 10
g	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	37	55	45

a) präparative Ausbeuten b) am Rohprodukt NMR-spektroskopisch bestimmt c) aus 1a dargestellt d) nicht bestimmt

Die Verbindungen 8d (Schmp. 54° aus Äthanol), 8e (Schmp. 63° aus Äthanol) und 8f (Schmp. 96° aus Benzol) wurden durch fraktionierende Kristallisation von den entsprechenden 9-Isomeren getrennt. Die Chromatographie von 8e/9e an Kieselgel/Benzol ergab eine Fraktion mit 8e(<5%)/9e(>95%).

8a/9a, 8b/9b, 8c/9c und 8g/9g wurden durch Destillation bei 0,001 Torr gereinigt und als Isomerengemische analysiert. Einige NMR-Daten der Verbindungen 8 und 9 zeigt Tabelle 2.

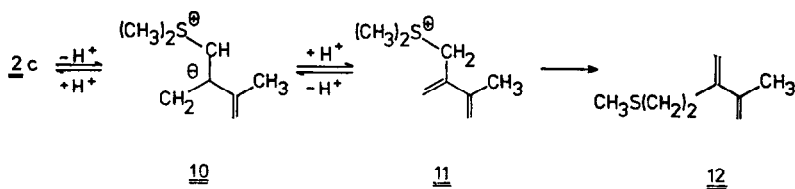
Tabelle 2
NMR-DATEN (τ -Werte, CDCl₃) DER OXIRANE 8 UND 9

	H ¹	H ²	H ³	R ²	CH ₂ O	R ³	R ⁴
<u>8</u> a	6.33 d	6.72 q	4.46 q ^{a)}	4.04 ^{b)}	6.13 d	6.75 s	2.7 ^{c)}
<u>9</u> a	5.88 d	6.50 q	4.78 q ^{a)}	4.0 ^{d)}	6.32 d ^{a)}	6.92 s	2.7 ^{c)}
<u>8</u> d	6.10 d	6.60 q	4.38 q ^{a)}	3.87 ^{b)}	6.00 d	6.63 s	1.87 ^{c)} , 2.50 ^{c)}
<u>8</u> e	5.72 d	6.75 q	4.36 q ^{a)}	4.00 ^{b)}	6.12 d	6.72 s	1.9-2.9
<u>9</u> e	5.48 d	6.27 q	5.00 q ^{a)}	4.15 ^{b)}	6.52 d ^{a)}	7.12 s	2.0-2.9
<u>8</u> f	5.60 d	6.53 q	4.25 q ^{a)}	3.83 ^{b)}	6.05 d	6.68 s	1.6-2.9

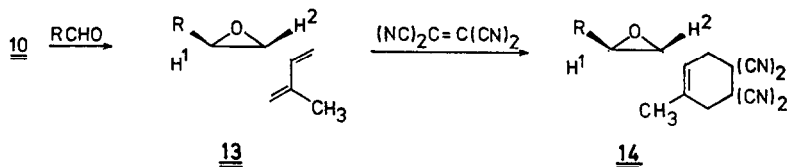
a) durch Allylkopplung aufgespalten b) Sechslinien-Signal eines ABX₂-Systems c) Schwerpunkt d) Signal verdeckt

Den Signalen der Oxiranringprotonen können bei den Verbindungen 8 Kopplungskonstanten von J_{1,2}=2.0-2.1 Hz entnommen werden. Die entsprechenden Protonen der Isomeren 9 koppeln mit J_{1,2}=4.0-4.4 Hz⁵⁾. Die Doppelbindung in den Verbindungen 8 und 9 mit R²=H ist E-konfiguriert (J_{3,R²} ≈ 15.5 Hz). Die Stereochemie der Doppelbindung bei 8g und 9g ist noch nicht geklärt.

Das Diensulfoniumsalz 2c addiert Alkohole in Gegenwart von Alkoholat nicht, sondern ergibt unter Deprotonierung das stabilisierte Ylid 10. 10 kann über das 2c-Isomere 11 zum Dien 12 umlagern¹⁾.



Mit Aldehyden reagiert 10 zu den bisher unbekannt Oxiranderivaten 13.



Die Reaktion von 2c mit Natriummethylat in Gegenwart von Benzaldehyd ergibt bei -78° ein 12(30%)/13a(70%)-Gemisch.

13a [R = C₆H₅; Ausbeute 47%; Sdp. $60 - 63^{\circ}$ bei 0.05 Torr; NMR (CCl₄): τ = 8.06 (breites Einlinien-Signal, 3H, CH₃); 6.53 (m, H²) und 6.50 (d, H¹, zusammen 2H); 4.63, 4.83 und 5.00 (zusammen 4H, =CH₂); 2.75 (s, 5H, Aromatenprotonen)]

und 13b [R = 1-Naphthyl; Ausbeute 32%; Siedebereich $150 - 160^{\circ}$ bei 0.005 Torr] können unter teilweiser Zersetzung durch Destillation von 12 getrennt werden.

Die Verbindungen 13 sind durch 4+2-Cycloaddition weiter modifizierbar:

13a bzw. b ergeben zum Beispiel mit Tetracyanäthylen die kristallinen Addukte 14a (Schmp. 179°) bzw. 14b [Schmp. $196 - 197^{\circ}$; NMR (CDCl₃): τ = 8.10 (s, breit, 3H, CH₃); 6.87 (s, breit, 4H, Cyclohexen-Ringprotonen); 6.26 (m, 1H, H²); 5.62 (d, J_{1,2} = 2.0 Hz, 1H, H¹); 1.9 - 2.7 (m, 7H, Aromatenprotonen)].

LITERATURVERZEICHNIS

1) 1,3-Butadienylsulfoniumsalze, III. Mitteilung

II. Mitteilung: H. Braun, N. Mayer, G. Strobl und G. Kresze,
Liebigs Ann. Chem. 1973, im Druck;

2) H. Braun, N. Mayer und G. Kresze, Liebigs Ann. Chem. 762, 111 (1972);

3) H. Braun und K. Fuckerieder, unveröffentlicht;

4) Literatur über Oxiransynthesen mit Schwefelyliden:

4a) A.W. Johnson, "Ylid-Chemistry", Academic Press, New York, 1966, 328;

4b) V. Franzen und H.E. Fruessen, Chem. Ber. 96, 1881 (1963);

4c) E.J. Corey und W.O. Oppolzer, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1899 (1964);

4d) E.J. Corey und M. Chaykovsky, *ibid* 87, 1353 (1965);

4e) A.W. Johnson, V.J. Hruby und J.L. Williams, *ibid* 86, 918 (1964);

4f) M.J. Hatch, J. Org. Chem. 34, 2133 (1969);

4g) R.W. LaRochelle, B.M. Trost und L. Krepski, *ibid* 36, 1126 (1971);

4h) B.M. Trost, R.W. LaRochelle und M.J. Bogdanowicz,

Tetrahedron Letters 1970, 3449;

5) L.M. Jackman und S. Sternhell, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, 1969, 272;