

THIOPHENYLCYCLOPROPANE DURCH PHASENTRANSFER-KATALYSE

G. Boche* und D R Schneider¹

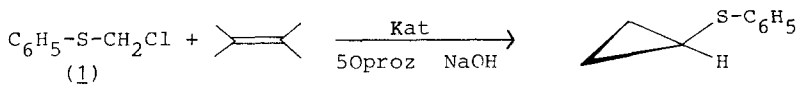
Institut für Organische Chemie der Universität München, 8 München 2, Karlstr 23

(Received in Germany 29 September 1975; received in UK for publication 16 October 1975)

Die Phasentransfer-Katalyse hat seit den ersten Berichten von Makosza² die synthetische Chemie erheblich bereichert³. Zu den zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten gehört die Erzeugung von Carbenen aus geeigneten Substraten durch Halogenwasserstoffabspaltung mit wässriger Natronlauge und einem Phasentransfer-Katalysator.

Wir berichten hier über die Herstellung von Thiophenylcarben aus Chlormethylphenylsulfid (1)⁴, 50proz Natronlauge und Benzylthylammoniumchlorid als Katalysator. Die Umsetzung mit Olefinen, die in der Tabelle angegeben sind, führte in guten Ausbeuten zu Thiophenylcyclopropanen. Diese mußten bislang in wasserfreiem Medium mit n-Butyllithium, Kalium-tertiarbutylat⁵, Äthylenoxid/Tetraethylammoniumbromid⁶ oder Natriumhydrid⁷ hergestellt werden.

Tabelle Ausbeuten und Isomerenverhältnisse von Thiophenylcyclopropanen



Olefin	Ausbeute ^{a)} in Proz.	Verhältnis ^{b)} endo/exo bzw cis/trans
<u>trans</u> -Stilben	78	-
Styrol	70	9 0
Cyclohexen	67	1 8
<u>cis</u> -Buten-(2)	65	5.3
<u>trans</u> -Buten-(2)	79	-
Athylvinylather	60 ^{c)}	5 5

a) Bezogen auf isoliertes Produkt

b) Bestimmt aus den Flächenverhältnissen der Thiophenylcyclopropane und der entsprechenden Sulfone im Gaschromatogramm. Die Äquilibrierung mit Kalium-tertiarbutylat diente zur Identifizierung der Isomeren

c) Neue Verbindung

Methylenchlorid als Cosolvens sowie die Verwendung eines Vibromischers zur intensiveren Phasendurchmischung⁸ erwiesen sich als vorteilhaft. Es ist bemerkenswert, daß cis-Stilben und Cyclooctatetraen nicht reagierten

Arbeitsvorschrift: 1-Thiophenyl-cis,trans-2,3-diphenylcyclopropan (2). 18.0 g (100 mMol) trans-Stilben und 17.4 g (110 mMol) 1, gelöst in 40 ml Methylenchlorid und 30 ml 50proz. Natronlauge, wurden in Gegenwart von 0.5 g Benzyltriäthylammoniumchlorid durch einen Vibromischer intensiv vermischt. Nach vier Stunden verdünnte man mit ~500 ml Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Den hellgelben Kristallbrei kristallisierte man aus Äthanol um. Ausbeute 23.6 g (78.0 mMol) 2, Schmp. 90.5 - 91.5°C (Lit. 90 - 91°C⁷).

Literaturverzeichnis

1. Aus der Diplomarbeit von D.R.Schneider, Universität München 1974
2. M.Makosza und B.Serafin, Roczn. Chem. 39, 1799 (1965), C.A. 64, 17475 (1966).
M.Makosza und M.Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1972, 4659
3. Übersichtsartikel J.Dockx, Synthesis 1973, 441, E.V. Dehmlow, Angew. Chem. 86, 187 (1974)
4. H.Bohme, H.Fischer und R.Franck, Ann. 563, 54 (1949)
5. U.Schollkopf, G.J.Lehmann, J.Paust und H.D.Hartl, Chem. Ber. 97, 1527 (1964)
6. D.Klamann, P.Weyerstahl und F.Nerdel, Liebigs Ann. Chem. 710, 59 (1967)
7. M.Saquet, C.R.Acad. Sci., Ser. C 275, 283 (1972)
8. vgl.: Le Van Chau und M.Schlosser, Synthesis 1973, 112

Wir danken Frau H. Stender und Herrn M. Weiss für präparative Hilfe, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. D.R.Schneider dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.