

REAKTIONEN VON BUTADIENYLSULFONIUMSALZEN MIT CARBANIONEN¹⁾

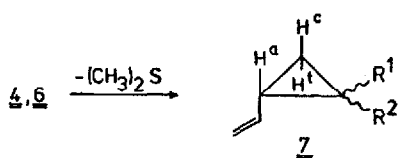
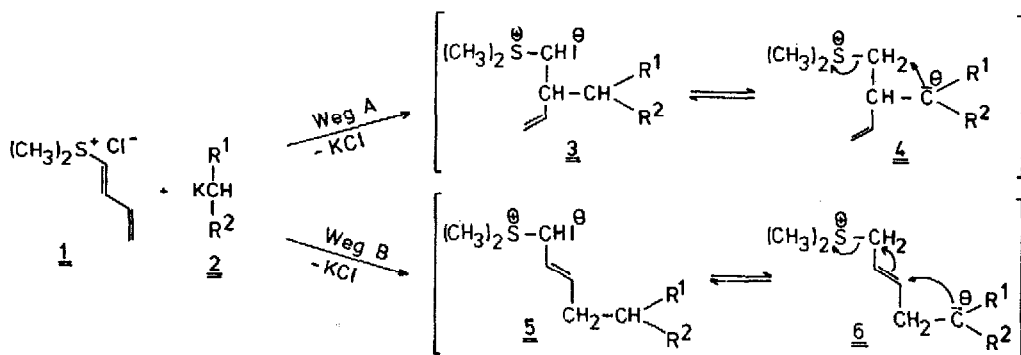
Heinz Braun^{*)} und Gerhard Huber
 Organisch-chemisches Laboratorium
 der Technischen Universität
 8 München 2, Arcisstrasse 21


(Received in Germany 20 April 1976; received in UK for publication 10 May 1976)

Cyclopropanierungen elektrophiler Olefine mit Sulfonium- oder Oxosulfoniumyliden sind in großer Zahl bekannt^{2a-c)}. Auch Michael-Additionen von Carbanionen an Vinylsulfoniumsalze liefern Cyclopropane^{3,4)}. Dagegen ergibt (1,3-Butadienyl)phosphoniumbromid mit Enolaten substituierte 1,3-Cyclohexadiene⁵⁾.

Die entsprechende Reaktion von trans-(1,3-Butadienyl)dimethylsulfoniumchlorid 1^{6a,b)} mit den Enolaten 2^{a-d} in tert. Butanol bei Raumtemperatur lieferte die Vinylcyclopropane 7^{a,8)}, 7^{b,9)}, 7^c und 7^d. Die Spiroverbindung 7^e¹⁰⁾

[¹³C-NMR (CDCl₃): δ_C = 19.0 (CH^bH^c), 30.5 (CH^a), 44.8 (CR¹R²), 114.6 (H₂C=), 128.8, 130.6, 135.1, 137.7, 138.6 (sp²-C-Atome des Cyclopentadienylrestes und -CH= der Vinylgruppierung)] wurde analog aus 1 und Cyclopentadienylkalium (2^e) synthetisiert.

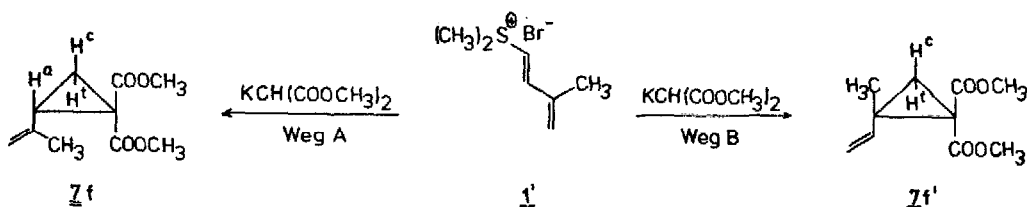


<u>2, 7</u>	R ¹	R ²	<u>7</u> -Ausbeute
a	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	45 %
b	COCH ₃	COCH ₃	60 %
c	COC ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	37 %
d	COOCH ₃	COCH ₃	60 %
e			40 %

Die Bildung der Vinylcyclopropane 7 kann auf zwei Wegen erfolgen: Angriff des Carbanions in 2-Stellung am Butadienylrest ergibt das Ylid 3, das sich zum Sulfoniumbetain 4 umlagert. Ein S_N1 -Schritt unter Abspaltung von Dimethylsulfid liefert 7 (Weg A). Diese Reaktionsfolge entspricht dem Reaktionsverlauf bei der Darstellung von Cyclopropanen aus Vinylsulfoniumsalzen^{3,4)}.

Auch eine Addition des Nucleophils in Position 4 unter Bildung des stabilisierten Allylids 5 kann nach Isomerisierung zu 6 und Eliminierung von Dimethylsulfid das Reaktionsergebnis erklären (Weg B). 5-analoge Allylide konnten wir durch Abfangreaktionen mit Aldehyden nachweisen¹⁾.

Um eine Entscheidung über den bevorzugten Reaktionsweg zu treffen, haben wir 1' mit Kaliumdimethylmalonat umgesetzt.



Die Reaktion lieferte in 65% Ausbeute ein 7f' (65%)/7f (35%)-Gemisch (NMR-Spektrum), d.h. der über das stabilisierte Ylid verlaufende Weg B ist bevorzugt.

Tabelle 1

EINIGE 1H -NMR-DATEN^{a)} (\mathcal{J} -Werte, TMS in $CDCl_3$) DER CYCLOPROPANE 7

	H^a	H^c	H^t	R^1/R^2	$^2J_{c,t}$	$^3J_{a,c}$	$^3J_{a,t}$
<u>7a</u>	7.4 mc	8.47 dd	8.32 dd	5.77 q 8.72 t	~ 4.5	~ 9.5	~ 7.5
<u>7b</u>	7.3 mc	8.49 dd	8.16 dd	7.72 s 7.82 s	5.0	8.9	7.3
<u>7c</u>	6.8 mc	8.55 dd	7.77 dd	2.2-2.9 m	4.5	8.5	7.2
<u>7d</u>	7.3 mc ^{b)} 7.3 mc ^{c)}	8.44 dd 8.39 dd	8.13 dd 8.21 dd	6.18 s 7.65 s 6.18 s 7.59 s	4.5 4.4	9.0 9.2	7.5 7.5
<u>7e</u>	7.30 add ^{d)}	8.20 dd ^{e)}	8.10 dd ^{e)}	3.6 mc 3.9 mc	~ 4.3	~ 8.0	~ 8.0
<u>7f</u> ^{f)}	7.6 mc	8.67 dd	8.23 dd	6.35 s	~ 5.0	~ 9.0	~ 7.5
<u>7f'</u> ^{f)}	8.70 s ^{g)}	8.48 d	8.30 d	6.30 s	~ 5.0	-	-

a) die Signale der Vinyl- bzw. Propenylgruppe sind nicht aufgeführt

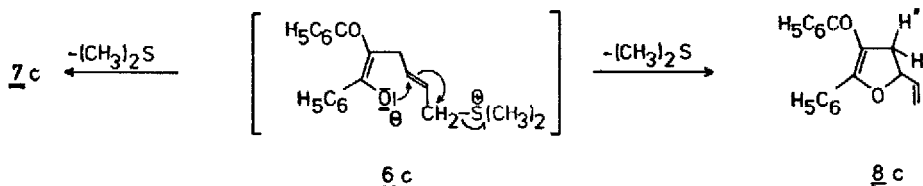
b) Isomer mit größerem R_f -Wert c) Isomer mit kleinerem R_f -Wert d) nur vier

Linien aufgelöst e) Zuordnung unsicher f) in CCl_4 g) CH_3 -Signal

Die Verbindungen 7 wurden durch fraktionierende Destillation und/oder durch Säulenchromatographie (bei 7c/8c und 7d) gereinigt. 7d (Siedebereich 35-40°C bei ca. 0.1 Torr) fiel als E/Z-Isomerengemisch (Verhältnis ca. 1:1, NMR-Spektrum) an und wurde als Gemisch analysiert. Säulenchromatographie an Kieselgel/Chloroform ergab beide Isomeren in stark angereicherter Form (> 90%). 7f'/7f (Siedebereich 50-57°C bei ca. 0.3 Torr) wurde als Gemisch analysiert. Durch Rektifikation an einer Drehbandkolonne wurde eine weitgehende Auftrennung erreicht.

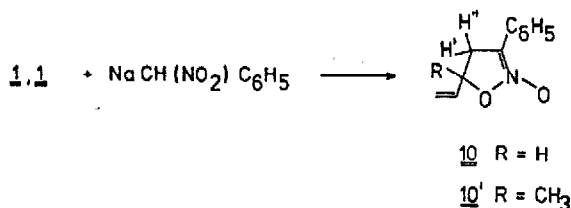
Die Struktur der Verbindungen 7 stützt sich auf die Analysenwerte, IR- und ¹H-NMR-Spektren. Einige ¹H-NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. 7a wurde auch durch unabhängige Synthese⁷⁾ dargestellt.

Bei der Chromatographie des Reaktionsgemisches aus 1 und 2c an Kieselgel/Chloroform wurde nach der Eluation von 7c das 2,3-Dihydrofuran 8c in 38% Ausbeute isoliert.



8c [Schmp. 65°C (aus Methanol); ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau \approx 6.9$ und 6.6 (AB-Teil eines AEX-Spektrums, 2 H, 3-H' und 3-H''), $4.4-5.0$ (m, 3 H, 2-H und =CH₂), 3.96 (ddd, 1 H, -CH=), $2.4-3.3$ (m, 10 H, Aromatenprotonen)] kann aus 6c durch nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms der Enolatgruppierung in einem 6→7-analogen Reaktionsschritt gebildet werden. Ambifunktionelle Sulfoniumbetaine wie 4c oder 6c liefern im allgemeinen Cyclopropane^{2c)}. In Sonderfällen wurde die ausschließliche Bildung von Dihydrofuranen beobachtet^{11,12)}. Die Reaktion von 2c mit 1 ist ein Beispiel bei dem C- und O-Alkylierungsprodukt in etwa gleichen Mengen gebildet werden.

Die Reaktion des Phenylnitromethanions mit 1 bzw. 1' in Methanol bzw. tert. Butanol bei Raumtemperatur liefert keine 7-analogen Nitrocyclopropane sondern die 2-Isoxazolin-2-oxide¹³⁾ 10 [Ausb. 55%; Schmp. 70°C (aus Methanol); ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau \approx 6.8$ und 6.4 (AB-Teil eines AEX-Spektrums, zusammen 2 H, 4-H' und 4-H''), $4.4-5.2$ (m, 3 H, =CH₂ und 5-H), 4.08 (ddd, 1 H, -CH=), $2.1-2.8$ (m, 5 H, Aromatenprotonen)] und 10' [Ausb. 78%, Schmp. 71°C (aus Methanol)] als farblose Kristalle.



Massenspektren, IR-¹⁴) und ¹³C-NMR-spektroskopische Daten sind mit den vorgeschlagenen Strukturen im Einklang.

5-Vinyl-2-isoxazolin-2-oxide sind unseres Wissens noch nicht beschrieben. Entsprechende 5-Vinyl-2-isoxazoline sind durch 3+2-Cycloaddition aus Nitriloxiden und Dienen synthetisiert worden¹⁵).

LITERATURVERZEICHNIS:

- 1) 1,3-Butadienylsulfoniumsalze, IV. Mitteilung
III. Mitteilung: H. Braun, G. Huber und G. Kresze, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4033.
- 2) Zusammenfassungen: 2a) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York, 1966. - 2b) A. W. Johnson in *Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium*, The Chemical Society, London, 1975. - 2c) B. M. Trost und L. S. Melvin Jr., *Sulfur Ylides*, Academic Press, New York - San Francisco - London, 1975.
- 3) D. Jeckel und J. Gosselck, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2101 und frühere Arbeiten zitiert in 6a).
- 4) T. Oishi, H. Takechi und Y. Ban, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3757.
- 5) P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4055.
- 6a) H. Braun, N. Mayer und G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.* 762, 111 (1972).
- 6b) H. Braun, N. Mayer, G. Strobl und G. Kresze, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1317.
- 7) R. H. Kierstead, R. P. Linstead und B. C. L. Weedon, *J.Chem. Soc.* 1952, 3610.
- 8) S. F. Birch, R. A. Dean und N. J. Hunter, *J.Org.Chem.* 23, 1390 (1958).
- 9) Y. Bahurel, F. Collonges, A. Menet, F. Pautet, A. Poncet und G. Descotes, *Bull.Soc.Chim.Fr.* 1971, 2209.
- 10) D. Schönleber, *Chem.Ber.* 102, 1789 (1969).
- 11) É. Breuer und D. Melumad, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1875.
- 12) H. G. Lehmann, *Tetrahedron Lett.* 1968, 607.
- 13) A. T. Nielsen und T. G. Archibald, *J.Org.Chem.* 34, 984 (1969) und dort zitierte Literatur
- 14) H. Shechter und F. Conrad, *J.Am.Chem.Soc.* 76, 2716 (1954).
- 15) Ch. Grundmann und P. Grünanger in *The Nitrile Oxides*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1971.