

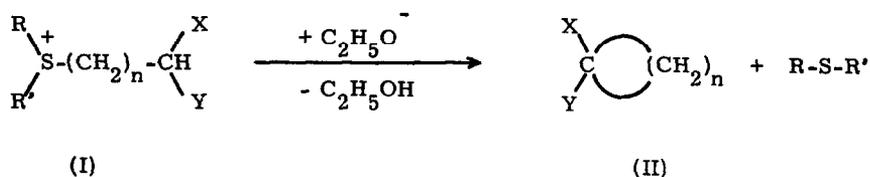
1.1-DISUBSTITUIERTE 2-METHYLCYCLOPROPANE UND CYCLOBUTANE

J. Gosselck und A. Winkler

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 23 April 1970; received in UK for publication 18 May 1970)

ω, ω -Disubstituierte n-Alkyl-dialkyl-sulfoniumsalze (I) erwiesen sich als geeignet zur Darstellung von 1.1-disubstituierten Cyclopropanen ¹⁾ und Cyclopentanen (II) ²⁾.



X und Y = elektronenanziehende Gruppen; n = 2 oder 4.

Diese Reaktion sollte auf die Darstellung von 1.1-disubstituierten Cyclobutanen übertragen werden.

Bei dem Versuch, die zur Synthese benötigten 3-Brom-propyl-alkyl-sulfide (V) durch radikalische Addition von HBr an Allyl-alkyl-sulfide (III) darzustellen, zeigte es sich jedoch, daß die Addition der MARKOWNIKOFF-Regel folgt und zu 2-Brom-propyl-alkyl-sulfiden (IV) führt (R = CH₃: Sdp.₁₂ 55°, Ausbeute 41,7%; R = C₂H₅: Sdp.₁₂ 65-67°, Ausbeute 57%; äußerst unangenehm riechende, zersetzliche Flüssigkeiten).

Mit CH-aciden Verbindungen entstanden daraus mit K-tert.-butylat in DMSO 3.3-disubstituierte 2-Methyl-propyl-alkyl-sulfide (VI) (siehe Tabelle I). Sie gingen mit Methyljodid in Nitromethan in die entsprechenden Sulfoniumsalze (VII) über. (X = Y = C₂H₅OCO, R = CH₃, als Tetraphenylborat gefällt, farblose Nadeln vom Schmp. 86°).

Die öligen Jodide reagierten mit NaOC₂H₅ in abs. Äthanol sehr leicht und in guten Ausbeuten zu 1.1-disubstituierte 2-Methylcyclopropanen (VIII), (Tabelle II). NMR-Spektrum von

(VIII d) aufgenommen in CDCl₃ (δ -Werte (ppm) gegen TMS als innerem Standard):

0,74(d), J=6 Hz, 3H; 1,43(d), J=7 Hz, 2 H; 1,9 - 2,5(m), 1 H; 6,9 - 7,9(m), 10 arom. H.

Die NMR-Spektren lassen keine Schlüsse auf die relative Stellung der Methylgruppe zu den Substituenten am C¹ zu.

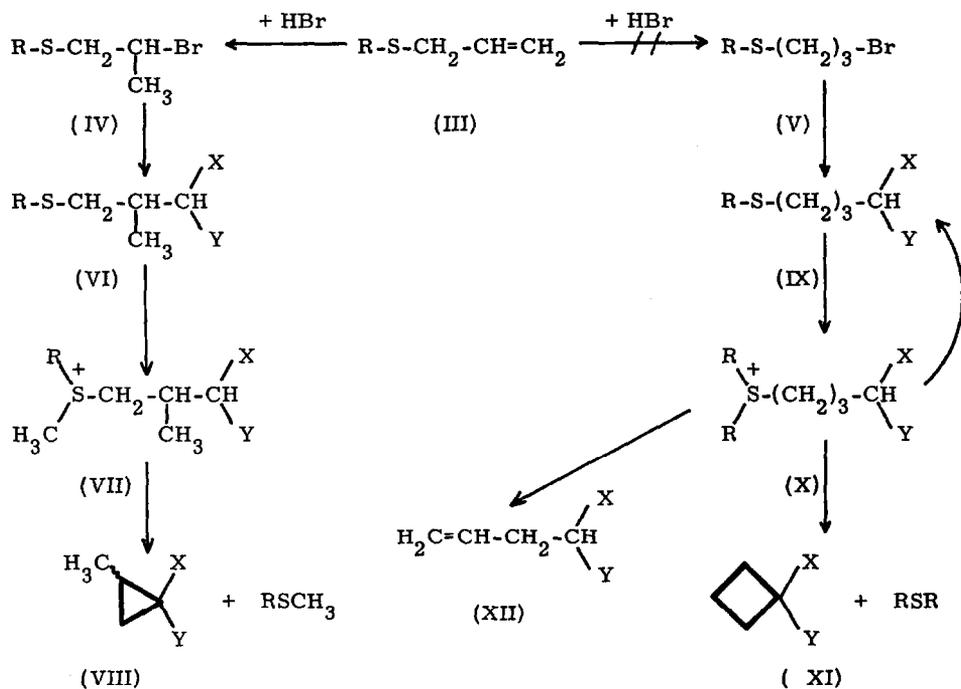


Tabelle I: 3,3-Disubstituierte 2-Methyl-propyl-alkyl-sulfide (VI)

(VI)	X	Y	R	Sdp. /torr	Ausb. (%)
a	C ₂ H ₅ OCO	C ₂ H ₅ OCO	CH ₃	110 - 113 ^o /0,05	62,5
b	C ₂ H ₅ OCO	NC	CH ₃	149 - 153 ^o /12	41
c	C ₂ H ₅ OCO	C ₆ H ₅ CO	C ₂ H ₅	145 - 150 ^o /10 ⁻⁴	59
d	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅	CH ₃	145 - 150 ^o /0,01	22,5
e	C ₆ H ₅	NC	C ₂ H ₅	110 - 112 ^o /10 ⁻⁵	40
f	C ₆ H ₅ CO	NC	C ₂ H ₅	134 - 140 ^o /2 x 10 ⁻⁵	45

Tabelle II: 1,1-Disubstituierte 2-Methyl-cyclopropane (VIII)

(VIII)	X	Y	Sdp./torr	Ausb. (%)
a	C_2H_5OCO	C_2H_5OCO	$103^\circ/12$	88 ³⁾
b	C_2H_5OCO	NC	$101 - 103^\circ/12$	80
c	C_6H_5	NC	$128 - 129^\circ/12$	75
d	C_6H_5CO	C_6H_5	$110 - 113^\circ/0,015$	73

Zur Gewinnung von 3-Brom-propyl-alkyl-sulfiden (V) wurde nunmehr auf bekannte Synthesen zurückgegriffen ⁴⁾. Mit CH-aciden Verbindungen entstanden aus ihnen 4,4-disubstituierte n-Butyl-alkyl-sulfide (IX), die mit Alkylierungsmitteln wie Methyljodid oder Triäthyl-oxoniumfluoroborat in die 4,4-disubstituierten n-Butyl-dialkyl-sulfoniumsalze (X) übergingen. Diese konnten als Tetraphenylborate bzw. Tetrafluoroborate charakterisiert werden (siehe Tabelle III).

In Modellreaktionen zeigte sich, daß die Ausbeuten an 1,1-disubstituierten Cyclobutanen (XI) um so kleiner sind, je kleiner die Reste R im abzusplattendem Dialkylsulfid und je nucleophiler das Anion des reagierenden Salzes (X) ist. Außerdem darf das Reaktionsmedium nicht zu basisch sein, da sonst eine Eliminierung zum Allylderivat (XII) eintritt. Alle Cyclisierungen wurden deshalb mit den 4,4-disubstituierten n-Butyl-diäthyl-sulfonium-tetrafluoroboraten in abs. Äthanol mit Natrium-äthylat durchgeführt. Nebenreaktion ist die Entalkylierung des Salzes zurück zum Sulfid (IX).

Die Strukturen der erhaltenen Ringverbindungen ergaben sich eindeutig aus den NMR-Spektren. Bei 1,1-disubstituierten Cyclobutanen sind für die Ringprotonen 2 Signale im Intensitätsverhältnis 2:4 zu erwarten. Tabelle IV enthält die Chemischen Verschiebungen der Ringprotonen sowie die übrigen physikalischen Eigenschaften der Verbindungen (XI).

Tabelle III: 4.4-Disubstituierte n-Butyl-alkyl-sulfide (IX) sowie die entsprechenden Sulfoniumsalze (X).

(IX)	X	Y	R	Sdp./torr (Schmp.)	Ausb.	Schmp. (X)	Anion
a	C ₂ H ₅ OCO	C ₂ H ₅ OCO	CH ₃	162-163 ^o /12	60	144-145 ^o	BPh ₄
b	C ₂ H ₅ OCO	C ₂ H ₅ OCO	C ₂ H ₅	168-170 ^o /12	66	102 ^o	BPh ₄
c	C ₂ H ₅ OCO	NC	CH ₃	163-165 ^o /12	40	173-174 ^o	BPh ₄
d	C ₂ H ₅ OCO	NC	C ₂ H ₅	165-167 ^o /12	37	132-133 ^o	BPh ₄
e	H ₃ CSO ₂	H ₃ CSO ₂	C ₂ H ₅	(59-61 ^o)	76	103-105 ^o	BF ₄
f	C ₆ H ₅ SO ₂	C ₆ H ₅ SO ₂	C ₂ H ₅	(114-115 ^o)	72	87-90 ^o	BF ₄
g	C ₂ H ₅ OCO	H ₃ CSO ₂	C ₂ H ₅	158-160 ^o /0,04	43	137-138 ^o	BPh ₄
h	C ₆ H ₅	NC	C ₂ H ₅	135 ^o /10 ⁻³	41	128-129 ^o	BPh ₄

Tabelle IV: 1.1-Disubstituierte Cyclobutane (XI).

(XI)	X	Y	Sdp./torr (Schmp.)	Ausb.	NMR: δ -Werte der Ringprotonen gegen TMS als int. Standard	
a	C ₂ H ₅ OCO	C ₂ H ₅ CO	103-106 ^o /12	10,5	1,76-2,26 (2H) 2,26-2,75 (4H)	CDCl ₃ 5)
b	C ₂ H ₅ OCO	NC	94-96 ^o /12	33,3	1,90-2,50 (2H) 2,50-2,75 (4H)	CDCl ₃ 6)
c	H ₃ CSO ₂	H ₃ CSO ₂	(137-138 ^o)	59,5	1,80-2,50 (2H) 2,60-3,05 (4H)	CD ₃ CN
d	C ₆ H ₅ SO ₂	C ₆ H ₅ SO ₂	(118-119 ^o)	52,5	1,63-2,30 (2H) 2,73-3,18 (4H)	CD ₃ CN
e	H ₃ CSO ₂	C ₂ H ₅ OCO	87-89 ^o /0,04	7	1,78-2,37 (2H) 2,45-2,95 (4H)	CDCl ₃

Literatur:

- 1) J. Gosselck und G. Schmidt, *Angew. Chem.* **80**, 439 (1968)
- 2) A. Winkler, *Dissertation*, Universität Giessen, 1970
J. Gosselck und A. Winkler, *Tetrahedron Lett.* (im Druck)
- 3) R. Marburg, *Ann. Chem.* **294**, 111 (1896)
- 4) W.R. Kirner, *J. Amer. chem. Soc.* **50**, 2446 (1928)
T.P. Dawson, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 2072 (1933)
F.K. Kirchner, A.E. Soria und C.J. Cavallito, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4599 (1955)
- 5) W.H. Perkin, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **16**, 1787 (1883)
- 6) H.C.H. Carpenter und W.H. Perkin, *J. chem. Soc.* **75**, 930 (1899)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Cassella-Farbwirken sowie der Fritz ter Meer-Stiftung danken wir für Beihilfen.