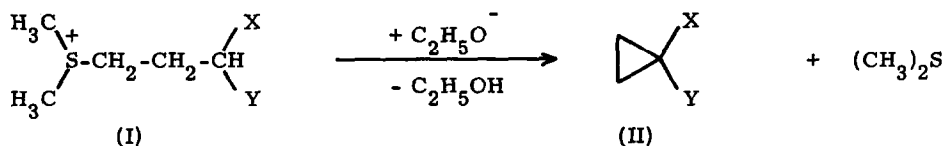


1.1-DISUBSTITUIERTE CYCLOPENTANE AUS 5.5-DISUBSTITUIERTEN n-PENTYL-DIALKYL-SULFONIUMSALZEN

A. Winkler u. J. Gosselck
Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

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

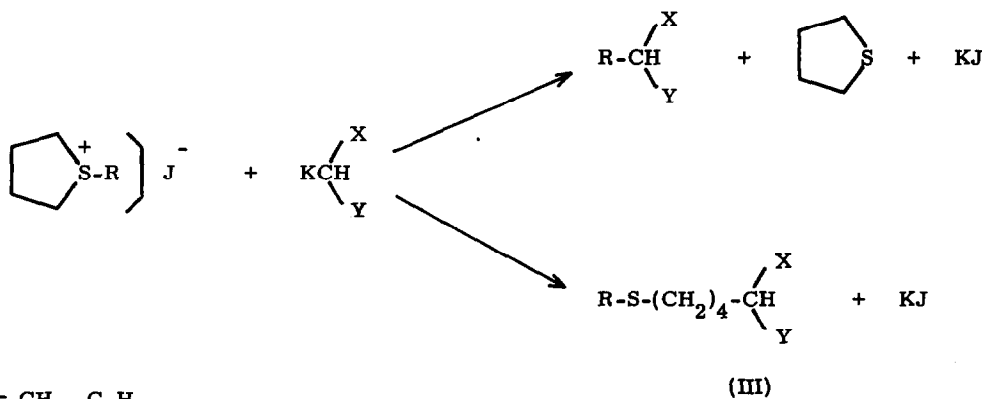
3.3-Disubstituierte Propyl-dimethyl-sulfoniumsalze (I) reagieren mit Na-äthylat in abs. Äthanol unter Abspaltung von Dimethylsulfid zu 1.1-disubstituierten Cyclopropanen (II)¹.



X und Y = elektronenanziehende Substituenten.

Dieses Syntheseprinzip konnte auf die Darstellung 1.1-disubstituierter Cyclopentane übertragen werden.

Alkyl-thiophanium-jodide ²⁾ können in zweifacher Weise Anionen CH-acider Verbindungen alkylieren. Erstens durch Übertragung des Restes R unter Erhaltung des Ringsystems; zweitens durch Aufspaltung des heterocyclischen Ringes unter Bildung von 5.5-disubstituierten n-Pentyl-alkyl-sulfiden (III).


$$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$$

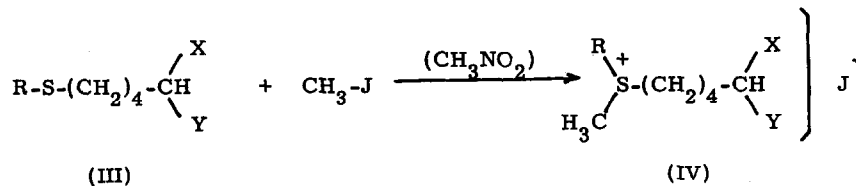
Die Lösungen äquimolarer Mengen CH-acider Verbindung und K-tert. -butylat in DMSO wurden auf 90 - 100° erhitzt, portionsweise mit molaren Mengen Alkyl-thiophanium-jodid versetzt und zwischen 15 und 60 min bis zur neutralen Reaktion gerührt. Die Verbindungen (III) wurden nach Eingießen der Mischung in Wasser und Extraktion mit Äther durch Fraktionierung des Abdampfrückstandes im Vakuum gewonnen.

Tabelle I: 5.5-Disubstituierte n-Pentyl-alkyl-sulfide (III).

(III)	X	Y	R	Sdp./torr	Ausbeute (%)
a	C ₂ H ₅ OCO	C ₂ H ₅ OCO	CH ₃	174-180°/12; 113°/0,01	30,6
b	C ₂ H ₅ OCO	H ₃ CCO	C ₂ H ₅	174-176°/12	39,4
c	C ₂ H ₅ OCO	NC	CH ₃	168-174°/12; 98-100°/0,01	23,2
d	C ₂ H ₅ OCO	NC	C ₂ H ₅	183-190°/12; 112°/0,01	32,3
e	C ₂ H ₅ OCO	C ₆ H ₅ CO	C ₂ H ₅	165-170°/0,1	27,6
f	H ₃ CCO	H ₃ CCO	CH ₃	163-165°/12; 86°/0,01	12,5
g	H ₃ CCO	H ₃ CCO	C ₂ H ₅	165-170°/12; 103-105°/0,01	31,4
h	H ₃ CCO	C ₆ H ₅ CO	C ₂ H ₅	145-150°/0,1	18,3
i	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	180-183°/10 ⁻⁴	43,3

Sämtliche Verbindungen (III) sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Sie stellen unangenehm riechende viskose Flüssigkeiten dar.

Mit Methyljodid in Nitromethan entstanden aus (III a-i) quantitativ die 5.5-disubstituierten n-Pentyl-alkyl-methyl-sulfonium-jodide (IV) als gelbe zähe Öle, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.



Sofern die Salze wenigstens eine Estergruppe enthielten, gingen sie beim Behandeln ihrer absolut äthanolischen Lösungen mit äquimolaren Mengen Na-äthylat unter Abspaltung von Dialkylsulfid in 1.1-disubstituierte Cyclopentane (V) über (siehe Tabelle II).

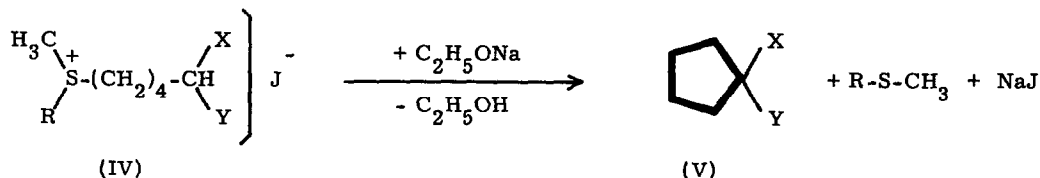


Tabelle II: 1.1-Disubstituierte Cyclopentane (V).

(V)	X	Y	Sdp. / torr	Ausbeute	Literatur
a	C ₂ H ₅ OCO	C ₂ H ₅ OCO	114-115°/12	57	3
b	C ₂ H ₅ OCO	NC	108-110°/12	74	4
c	C ₂ H ₅ OCO	H ₃ CCO	102-104°/12	56	5
d	C ₂ H ₅ OCO	C ₆ H ₅ CO	98-100°/0,03	80	--

Beim Versuch der Cyclisierung von Sulfoniumsalzen (IV), bei denen X und Y Acylgruppen waren, ließen sich keine definierten Reaktionsprodukte gewinnen.

Die Struktur der erhaltenen Ringverbindungen gründet sich auf die C-H-Analysen, auf IR-spektroskopischen Vergleich sowie auf die NMR-Spektren. Diese zeigen in DCCl₃ für die Ringprotonen zwei stark strukturierte Signale im Intensitätsverhältnis 4 : 4. Die Protonen H^b an C² und C⁵ absorbieren wegen der elektronenanziehenden Substituenten am C¹ bei niedrigerer Feldstärke als die Protonen H^a an C³ und C⁴.

Tabelle III: Chemische Verschiebungen δ (ppm) der Ringprotonen von (V) in DCCl_3 gegen TMS als int. Standard (Varian A 60, 60 MHz)

(V)	H^a	H^b
b	1,68 - 2,08	2,08 - 2,50
c	1,47 - 1,82	1,93 - 2,30
d	1,48 - 1,92	2,03 - 2,58

Literatur:

- 1) J. Gosselck und G. Schmidt, Angew. Chem. 80, 439 (1968)
 - 2) F. Runge, E. Profft und R. Drux, J. prakt. Chem. (4) 2, 279 (1955)
 - 3) E. Haworth und W.H. Perkin, J. chem. Soc. 65, 96 (1894)
 - 4) R.A. Darnes und D.F. Reinhold, J. Amer. chem. Soc. 74, 1327 (1952)
 - 5) L.J. Goldsworthy, J. chem. Soc. 1934, 377
- H. Corrodi und L. Garburg, Helv. Chim. Acta 45, 2618 (1962)

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