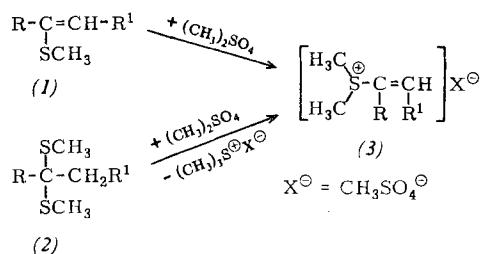


Umsetzung substituierter Vinylsulfoniumsalze mit CH-aciden Verbindungen. Ein neuer Weg zu polysubstituierten Cyclopropanen

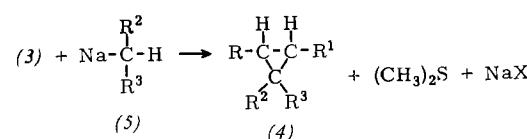
Von Priv.-Doz. Dr. J. Gosselck, Dipl.-Chem. L. Béress und Dipl.-Chem. H. Schenk

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

Am Vinylrest mono- oder disubstituierte Dimethyl-vinylsulfoniumsalze (1) erhielten wir entweder durch Methylierung der Vinyl-methylsulfide (2) mit äquivalenten Mengen Dimethylsulfat oder beim Erwärmen von Dimethylmercaptalen (2) mit überschüssigem Dimethylsulfat^[1].



Fügt man äthanolische Lösungen von (3) zu den Na-Salzen CH-acider Verbindungen (5) in Äthanol, so entstehen schon bei 0 °C unter Abspaltung von Dimethylsulfid polysubstituierte Cyclopropane (4).

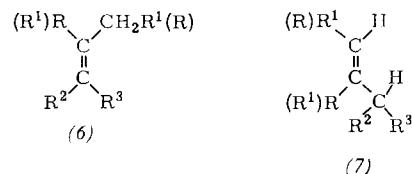


Man isoliert die Verbindungen (4), indem man das Reaktionsgemisch auf Eis/verdünnte Schwefelsäure gießt und nach dem Ausäthern rektifiziert oder umkristallisiert.

| (4) [a] | R | R ¹ | R ² | R ³ | Kp [°C/Torr], Fp [°C] | Ausb. [%] |
|---------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------------|--------------------------|--------------|
| (a) | H— | C ₆ H ₅ — | —C≡N | —C≡N | 61 | 30 |
| (b) | H— | C ₆ H ₅ — | —C≡N | —COOC ₂ H ₅ | 122–123/0,005 | 60 |
| (c) | H— | C ₆ H ₅ — | —COOC ₂ H ₅ | —COOC ₂ H ₅ | 103/0,01 | 60 |
| (d) | H— | C ₆ H ₅ — | C ₆ H ₅ — | —C≡N | 141–143/0,005 | 40 |
| (e) | H— | C ₆ H ₅ — | 4-O ₂ N···C ₆ H ₄ — | —C≡N | 176–177 | 30 |
| (f) | C ₆ H ₅ — | C ₆ H ₅ — | —C≡N | —C≡N | 133 | 30 |
| (g) | C ₆ H ₅ — | C ₆ H ₅ — | —C≡N | —COOC ₂ H ₅ | 66–67 | 40 |
| (h) | C ₆ H ₅ — | —COOC ₂ H ₅ | —C≡N | —C≡N | 68–69 | 25 |
| (i) | p-Cl—C ₆ H ₄ — | —COOC ₂ H ₅ | —C≡N | —C≡N | 101–102 | 20 |
| (j) | p-Cl—C ₆ H ₄ — | —COOC ₂ H ₅ | —C≡N | —COOC ₂ H ₅ | 168–170/0,001 | 44 |
| (k) | H— | —COOC ₂ H ₅ | —C≡N | —COOC ₂ H ₅ | 101–102/0,005 | 33 |
| (l) | H— | —COOC ₂ H ₅ | —COOC ₂ H ₅ | —COOC ₂ H ₅ | 100–101/0,4 | 30 |
| (m) | C ₃ H ₇ — | —COOC ₂ H ₅ | —C≡N | —COOC ₂ H ₅ | 118–120/0,01 | 50 |
| (n) | C ₃ H ₇ — | —COOC ₂ H ₅ | —COOC ₂ H ₅ | —COOC ₂ H ₅ | 112/0,005 | 45 |
| (o) | H— | C ₆ H ₅ —CH ₂ — | —COOC ₂ H ₅ | —COOC ₂ H ₅ | 141/0,02 | 45 |

[a] Die Zwischenstufe (3) wurde für (4a)–(4e) aus einer Verbindung des Typs (1), für (4f)–(4o) aus einer Verbindung des Typs (2) gewonnen.

Die strukturisomeren Formen (6) und (7) ließen sich auf Grund der NMR-Spektren und durch Abbau der Cyclopropane zu bereits bekannten Verbindungen ausschließen^[2].



Eingegangen am 13. Januar 1966; ergänzt am 5. Mai 1966 [Z 220]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] Vgl. J. Gosselck, L. Béress, H. Schenk u. G. Schmidt, Angew. Chem. 77, 1140 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1080 (1965).

[2] Herrn Professor F. Wessely, Wien, danken wir für eine Vergleichssubstanz, Herrn Dr. E. Hoffmann, Mülheim/Ruhr, für die Aufnahme von NMR-Spektren.

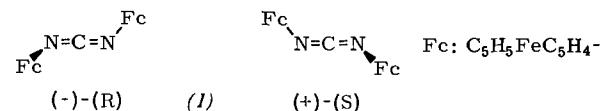
Ein optisch aktives Carbodiimid

Von Prof. Dr. K. Schlögl und cand. chem. H. Mechtler^[1]

Organisch-chemisches Institut
der Universität Wien (Österreich)

Carbodiimide (R-N=C=N-R) besitzen als einziges Symmetrieelement eine C₂-Achse, sind daher chiral (Axial-Chirabilität) und sollten in Analogie zu Allenen in optische Antipoden spaltbar sein^[2]. Wir fanden jetzt, daß N,N'-Diferrocenylcarbodiimid (1) stabil ist und sich daher für eine Racematspaltung eignet. Wir konnten somit erstmals ein optisch aktives Carbodiimid erhalten.

Die Verbindung (1) wurde aus Fc-N=C=O^[3] nach der Methode von Campbell et al.^[4] mit 85 % Ausbeute als kristalline (Fp = 140–145 °C, Zers.) Verbindung erhalten. Elementaranalysen, eine scharfe IR-Bande bei 2120 cm⁻¹ und das Massenspektrum sind in Einklang mit der Struktur (1). Addition von Wasser ergibt N,N'-Diferrocenylharnstoff (Fc-NHCONH-Fc, Fp = 250 °C, Zers.)^[3] und Umsetzung mit Äthanol/Athoxid das Isoharnstoff-Derivat Fc-NH-C(O₂C₂H₅)=N-Fc (Fp = 147–150 °C).



Eine (teilweise) Racematspaltung von (1) gelang durch Chromatographie an partiell acetylierter Cellulose^[5] in Benzol. (Länge der Säule 4 m, Durchmesser: 3 cm). Einmaliger Durchlauf von 250 mg (1), Trennung in 7 Fraktionen (je

ca. 50 ml) und Reinigung durch präparative Dünnschichtchromatographie (an Kieselgel G, in Benzol) ergab chemisch unverändertes (IR-Spektrum), rechtsdrehendes (1), das in der siebenten (letzten) Fraktion angereichert war: [α]_D²⁰ = +4,1 ± 0,2 ° (c = 0,4; wasserfreies Benzol). Alle anderen Fraktionen waren optisch so gut wie inaktiv.

Durch partielle Umsetzung von (1) mit (+)-(R)- oder (-)-(S)-6,6'-Dinitrodiphenosäure in wasserfreiem Benzol bei 25 °C zum Acylharnstoff gelang auch die kinetische Racematspaltung. Das durch präparative Dünnschichtchromatographie nach der Umsetzung zurückgewonnene, unveränderte Carbodiimid (1) war optisch aktiv: [α]_D²⁰ = -4,8 ± 0,2 ° (c = 0,3) bzw. +1,6 ± 0,1 ° (c = 0,4).

Auf Grund stereochemischer Überlegungen hinsichtlich des bevorzugten Übergangszustandes (stereo-selektive Addition