

breite Signale bei  $\delta = +10$  bis  $+16$  und  $-20$  bis  $-50$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard) auf; dies deutet auf ein Gleichgewicht zwischen (9) und (12) hin. Es liegt in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CDCl}_3$  mehr auf der Seite von (9), während in apolaren Solventien wie Benzol und Toluol (12) überwiegt. Setzt man Lösungen von (9)/(12),  $\text{R}^1 = \text{H}$ , in Toluol mit *N*-Methylmaleinsäureimid (13) um, so lassen sich die substituierten *N*-Methylphthalimide (17)<sup>[9]</sup> und Triphenylphosphanoxid (15) isolieren, für deren Bildung wir folgenden Mechanismus postulieren: (12) ergibt in einer Diels-Alder-Reaktion mit (13) den Bicyclus (14). Nach einer Ligandenumordnung zu (14'), in der das mit dem Phosphor verbundene Brückenkopf-C-Atom eine apicale Position an der trigonalen Bipyramide einnimmt, so daß die Lösung der C—C-Bindung möglich ist<sup>[8]</sup>, wird in einer Cycloreversion (15) abgespalten. Es entsteht das Dihydrophthalimid-Derivat (16), das bei der Aufarbeitung zu (17) dehydriert wird. Prinzipiell ist auch eine Cycloaddition zwischen dem Pseudorotamer (12') des 1,2-Oxaphosphorins und (13) zu (14') möglich, das dann sofort zerfällt<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 13. Juni 1980 [Z 769]

- [1] H. J. Bestmann, B. Arason, Chem. Ber. 95, 1513 (1962); Übersicht: H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 651 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 645 (1965).
- [2] H. J. Bestmann, G. Graf, H. Hartung, Justus Liebigs Ann. Chem. 706, 68 (1967).
- [3] F. Ramirez, S. Dershowitz, J. Org. Chem. 22, 41 (1957); A. A. Grigorenko, M. J. Sheuchuk, A. V. Dombrowskii, Zh. Obshch. Khim. 36, 506 (1966); Chem. Abstr. 65, 737 g (1966).
- [4] Über die Reaktion eines Analogons von (4) ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ) mit *n*-Butyllithium und die anschließende Umsetzung mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen zu Cyclohexanon-Derivaten siehe: S. F. Martin, S. R. Desai, J. Org. Chem. 42, 1664 (1977).
- [5] Über Reaktionen in  $\gamma$ -Stellung zum P-Atom bei Allylditriphenylphosphoranen siehe: H. J. Bestmann, O. Kratzer, H. Simon, Chem. Ber. 95, 2750 (1962); H. J. Bestmann, H. Schulz, Justus Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).
- [6] Zur Reaktion von Isocyanaten mit Alkylditriphenylphosphoranen vgl. H. Staudinger, J. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 72 (1920); S. Trippett, D. M. Walker, J. Chem. Soc. (London) 1959, 3874.
- [7] H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank, Chem. Ber. 109, 403 (1976).
- [8] a) H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, H. Böhme, H. Burzlaff, Angew. Chem. 91, 945 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 887 (1979); b) D. Marquard, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, ibid. 85, 99 (1973), bzw. 12, 91 (1973).
- [9] (17a):  $\text{Fp} = 210^\circ\text{C}$ ; Ausb. 31%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  (t, 3 H), 3.12 (s, 3 H), 4.19 (q, 2 H), 6.90–7.45 (m, 10 H), 7.48 (s, 1 H). – (17b):  $\text{Fp} = 178^\circ\text{C}$ ; Ausb. 14%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.47$  (t, 3 H), 2.02 (s, 3 H), 3.02 (s, 3 H), 4.20 (q, 2 H), 7.07–7.60 (m, 5 H), 7.34 (s, 1 H). – (17c):  $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$ ; Ausb. 10%;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (t, 3 H), 2.35 (s, 3 H), 3.12 (s, 3 H), 4.06 (q, 2 H), 7.00–7.55 (m, 5 H), 7.32 (s, 1 H).
- [10] Anmerkung bei der Korrektur: Über die Umsetzung einer Verbindung vom Typ (5),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$  und OMe anstelle von OEt mit Säurechloriden wurde inzwischen berichtet: E. Öhler, E. Zbiral, Chem. Ber. 113, 2852 (1980).

## Alkylierung von Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropanen: ein flexibler Weg zu 4-Oxo-carbonsäureestern<sup>[\*\*]</sup>

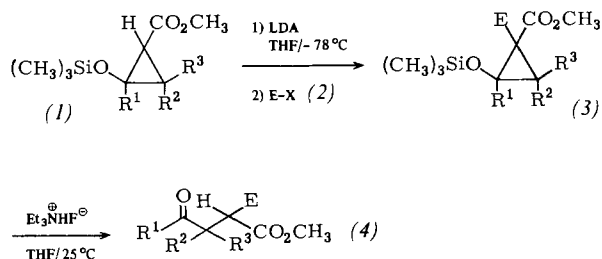
Von Ingrid Böhm, Elisabeth Hirsch und Hans-Ulrich Reißig<sup>[\*]</sup>

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über die Synthese der Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropane (1) aus Silylenol-ethern und Methyl-diazoacetat<sup>[1]</sup>. Ihre glatte Ringöffnung mit Fluorid-Ionen führte zu den 4-Oxo-carbonsäure-methylestern (4) ( $\text{E} = \text{H}$ ), die nützliche Vorstufen für Cyclo-

pentan-, Furan- und Lactonsysteme sind. Deshalb war auch die Herstellung substituerter Derivate von (1) und (4) mit  $\text{E} = \text{Alkyl}$  wünschenswert.

Grundsätzlich ist die Verwendung höherer Diazoalkansäureester zur Cyclopropanierung von Silylenol-ethern denkbar, jedoch sind diese Diazoalkane in der Regel nicht so leicht zu erhalten<sup>[2]</sup>. Dagegen versprochen wir uns von der nachträglichen Alkylierung der Cyclopropancarbonsäureester (1) einen besseren Zugang zu hochsubstituierten Derivaten von (4).



Tatsächlich lassen sich die Ester (1) in Tetrahydrofuran (THF) bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) glatt deprotonieren. Die Esterenolat-Ionen ergeben mit reaktiven Alkylhalogeniden (2)<sup>[3]</sup> die substituierten Cyclopropancarbonsäureester (3) in sehr guten Ausbeuten (Tabelle 1)<sup>[4]</sup>. Reagiert 1-Iodbutan noch sehr gut, so kann 2-Iodpropan auch unter variierten Bedingungen nicht eingesetzt werden, da bei sekundären Alkylhalogeniden vermutlich Eliminierung in den Vordergrund tritt.

Unseres Wissens repräsentiert die Reaktion (1)  $\rightarrow$  (2) die erste Alkylierung eines Cyclopropancarbonsäureesters<sup>[5]</sup>. Die Esterenolat-Ionen von (1) können auch als Homo-enolate betrachtet werden, denn nach Hydrolyse erhält man Verbindungen, bei denen ein Elektrophil in  $\beta$ -Stellung zur Keto- oder Aldehydfunktion eingeführt wurde, die in unserer Variante des „Cyclopropantricks“<sup>[6]</sup> zunächst maskiert vorliegt.

Die Ringöffnung von (3) gelingt unter sehr schonenden, nahezu neutralen Bedingungen mit dem einfach zugänglichen Triethylammoniumfluorid<sup>[7]</sup>, wobei die 2-substituierten 4-Oxo-alkansäure-methylester (4) in guten Gesamtausbeuten entstehen. Selbst die 3-Formyl-butansäure-methylester (4j) und (4k) sind ohne Schwierigkeiten zu synthetisieren.

Tabelle 1. Synthetisierte Siloxycyclopropancarbonsäure-methylester (3) und 4-Oxo-alkansäure-methylester (4).

	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{E}-\text{X}$ (2)	(3) [a] Ausb. [%]	(4) [a] Ausb. [%] [b]
a	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	H	H	$\text{CH}_3\text{—I}$	92	82
b	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	H	H	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{—I}$	91	90
c	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	H	H	$\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—Br}$	98	95
d	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—Br}$	91	86
e	$\text{CH}_3$	H	H	$\text{CH}_3\text{—I}$	85	81
f	$\text{CH}_3$	H	H	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{—I}$	71	98
g	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	$\text{CH}_3\text{—I}$	84	99
h	$-(\text{CH}_2)_4-$	H	H	$\text{CH}_3\text{—I}$	75	84
i	$-(\text{CH}_2)_4-$	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—Br}$	81	71
j	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{—I}$	87	79
k	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{—Br}$	81	85

[a] Nicht optimierte Ausbeuten an isolierten Produkten nach Kugelrohrdestillation; alle neuen Verbindungen ergaben passende Spektren und befriedigende Verbrennungsanalysen. [b] Alkylierungsgrad nach GC-Analyse  $> 95\%$ .

Da die (1) zugrundeliegenden Silylenol-ether sehr gut zugänglich und vielfältig variierbar sind<sup>[8]</sup>, dürfte die hier vorgestellte Reaktionssequenz sowohl bezüglich der Reste

[\*] Dr. H.-U. Reißig, I. Böhm, E. Hirsch  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> als auch der Gruppe E einer der flexibelsten Wege zu hochsubstituierten 4-Oxo-carbonsäureestern sein<sup>[9]</sup>. Ringöffnungsreaktionen mit starken Elektrophilen (z. B. Halogen oder Carbonylverbindungen/TiCl<sub>4</sub>) zeigen, daß die siloxysubstituierten Cyclopropancarbonsäureester auch in anderen Synthesen wertvolle Bausteine sind<sup>[10]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 4.9 mmol LDA in 10 cm<sup>3</sup> THF tropft man bei -78 °C 1.00 g (4.1 mmol) (1a) (gelöst in 1 cm<sup>3</sup> THF) und rührt 1 h bei dieser Temperatur. Die klare, blaßgelbe Lösung wird mit 1.51 g (8.2 mmol) 1-Iodbutan versetzt, zunächst 5 h bei -78 °C belassen und innerhalb von 15 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die übliche Aufarbeitung (NH<sub>4</sub>Cl, Diethylether) ergibt nach Kugelrohrdestillation bei 80 °C/0.01 Torr 1.12 g (91%) analysenreines (3b).

Eingegangen am 19. Dezember 1980 [Z 771]

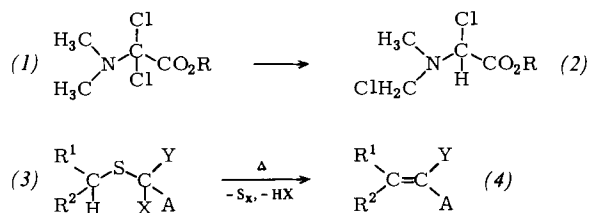
- [1] H.-U. Reißig, E. Hirsch, Angew. Chem. 92, 839 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 813 (1980).  
 [2] M. Regitz: Diazoalkane, Eigenschaften und Synthesen, Thieme, Stuttgart 1977.  
 [3] Andere Elektrophile wie Alkylsulfonsäureester, D<sub>2</sub>O, Carbonylverbindungen und Trialkylchlorosilane können ebenfalls verwendet werden; H.-U. Reißig, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [4] Die Stereochemie der Alkylierung, die Aussagen über die Struktur des Esterenolat-Ions ermöglichen könnte, wird gegenwärtig an einem geeigneten Modellsystem untersucht.  
 [5] Zur Deprotonierung von Cyclopropancarbonsäureestern siehe: H. W. Pinnick, Y.-H. Chang, S. C. Foster, M. Govindan, J. Org. Chem. 45, 4505 (1980), zit. Lit.  
 [6] D. Seebach, Angew. Chem. 91, 259 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 239 (1979), zit. Lit.  
 [7] S. Hünig, G. Wehner, Synthesis 1975, 180.  
 [8] J. K. Rasmussen, Synthesis 1977, 91.  
 [9] M. Miyashita, T. Kumazawa, A. Yoshikoshi, Chem. Lett. 1980, 1043, zit. Lit.  
 [10] H.-U. Reißig, unveröffentlichte Ergebnisse.

### Eine neue Methode der CC-Verknüpfung: Thermolytische Eliminierung von Schwefel und Wasserstoffhalogeniden aus α-Halogensulfiden<sup>[\*\*]</sup>

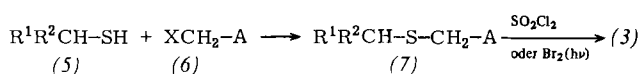
Von Jean-Claude Pommelet, Claire Nyns, Francis Lahousse, Robert Merényi und Heinz G. Viehe<sup>[\*]</sup>

In einer früheren Mitteilung berichteten wir über eine ungewöhnliche 1,3-Wanderung von Chloratomen, die an

C-Atome mit capto-dativen (c-d) Substituenten<sup>[1]</sup> gebunden sind. Die intramolekulare Cl,H-Komproportionierung von (1) nach (2)<sup>[2]</sup> dürfte ähnlich auch bei der Reaktion von Oxamidchlorid zu einem Trichlorimidazolium-Salz ablaufen<sup>[3]</sup>. Wir beschreiben hier Versuche, diesen Reaktionstyp auch bei α-Halogensulfiden (3) anzuwenden; dabei erhielten wir unerwarteterweise durch HX- und S<sub>x</sub>-Eliminierung Acrylsäure-Derivate (4).



Die Edukte (3) wurden durch Umsetzung der Thiole (oder Thiolate) (5) mit den Halogenverbindungen (6) zu den Sulfiden (7) und deren Halogenierung mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> erhalten (Tabelle 1).



Die Sulfide (3) sind – anders als die Chloride (1) – bei Raumtemperatur stabil; durch Gasphasenthermolyse entstehen jedoch in allen Fällen Acrylsäureester oder Acrylnitrile (Tabelle 2).

Die Umwandlung von (3) nach (4) ähnelt der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung<sup>[4]</sup>, bei der α-Halogensulfone (oder -sulfoxide) mit einer Base zu Alkenen umgesetzt werden; dabei treten intermediär Thiiran-1,1-dioxide (bzw. -1-oxide) auf. Daneben ergeben auch α-Chlor-dibenzyl- oder α-Chlor-bis(benzoylmethyl)sulfid in einer Reaktion mit Basen die entsprechenden Olefine<sup>[5]</sup>. Die Umwandlung von (3) nach (4) könnte über ein Thiiran wie (9) verlaufen, das dann ein Schwefelatom verliert<sup>[6]</sup>. Diese Thiirane entstehen entweder direkt durch HBr-Eliminierung aus (3) oder nach einer vorherigen Komproportionierung aus Verbindungen wie (8): Sowohl (8) als auch (3j) reagieren thermisch zum Acrylsäuremethylester (4j).

Tabelle 1. Ausbeuten und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Sulfide (3).

(3)	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	Y	Ausb., bez. auf (6) [%]	<sup>1</sup> H-NMR (δ-Werte, CDCl <sub>3</sub> )
(a)	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	74	3.80 (s, 3 H), 4.21 (s, 2 H), 7.23 (s, 5 H)
(b)	Cl	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	48	2.52 (s, 3 H), 3.94 (s, 3 H)
(c)	Cl	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	65	1.35 (t, 3 H), 1.38 (t, 3 H), 3.0 (q, 2 H), 4.30 (q, 2 H)
(d)	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Cl	38	1.43 (d, 6 H), 3.58 (sept, 1 H, J = 7.0 Hz), 3.96 (s, 3 H)
(e)	Br	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Br	42	2.56 (s), 3.97 (s)
(f)	Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	79	3.70 (s, 3 H), 3.95 (s, 2 H), 5.18 (s, 1 H), 7.23 (s, 5 H)
(g)	Br	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	71	1.37 (2t, 6 H), 2.88 (q, 2 H), 4.3 (q, 2 H), 5.44 (s, 1 H)
(h)	Cl	CH <sub>3</sub>	H	CN	Cl	47	1.43 (t, 3 H), 3.13 (q, 2 H)
(i)	Cl	H	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	90	2.55 (s, 3 H), 7.3–7.6 (m, 3 H), 8.25 (m, 2 H)
(j)	Br	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	40	2.35 (s, 3 H), 3.83 (s, 3 H), 5.48 (s, 1 H)

[\*] Dr. J. C. Pommelet  
 Laboratoire de Chimie Organique Physique UER Sciences  
 BP 347, F-51062 Reims Cedex (Frankreich)  
 Prof. Dr. H. G. Viehe, Dipl.-Chem. C. Nyns, F. Lahousse,  
 Dipl.-Ing. R. Merényi  
 Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique  
 Place L. Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

[\*\*] Wir danken Prof. C. Wentrup, Marburg, für Diskussionsbeiträge. Diese Arbeit wurde vom Fonds National de la Recherche Scientifique und dem Service de Programmation de la Politique Scientifique unterstützt.

