

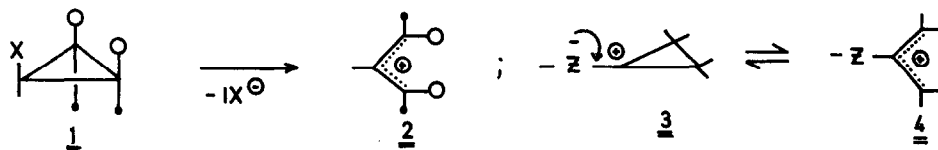
METHANOLYSE VON 1-CHLOR-1-PHENYLMERCAPTO-CYCLOPROPANEN; HINWEISE AUF
EIN RASCH INVERTIERENDES CYCLOPROPYL-KATION

U. Schöllkopf, E. Ruban, P. Tonne und K. Riedel

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

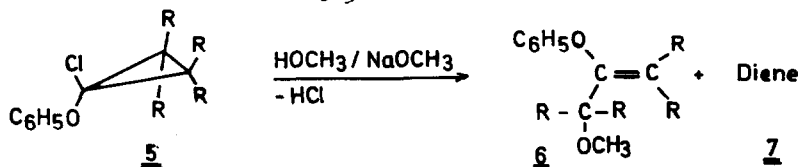
(Received in Germany 27 October 1970; received in UK for publication 16 November 1970)

Soweit bisher untersucht führt die Solvolyse monocyclischer Cyclopropyltosylate oder -halogenide (1) ($X=OTs$ bzw. Hal) zu offenkettigen Solvolyseprodukten, die sich vom Allyl-Kation (2) ableiten^{1,2,3,4,5}). Unter Umgehung des energetisch ungünstigen Cyclopropyl-Kations vollziehen sich dabei Ionisation und Ringöffnung synchron^{1,2,3}), wobei die zu X trans-ständigen Substituenten an C_2 und C_3 "nach außen" rotieren, die cis-ständigen "nach innen"^{2,3,6}).



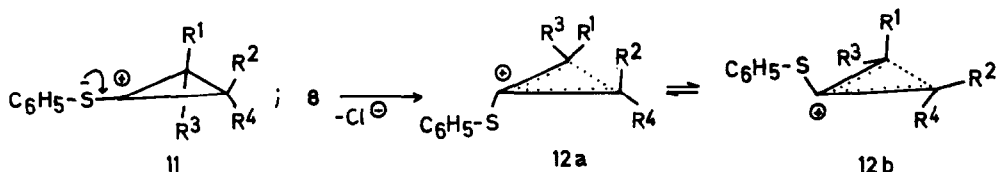
Ausgehend von der Überlegung, daß sich durch Einführen von Liganden Z mit +M-Effekt am C_1 das Cyclopropyl-Kation (3) im Valenzisomeren-Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 4$ relativ zum Allyl-Kation (4) stabilisieren lassen müßte⁷), studierten wir die Methanolyse von 1-Chlor-1-phenoxy-cyclopropanen (5) und von 1-Chlor-1-phenylmercaptocyclopropanen (8) ($Z=OC_6H_5$ bzw. SC_6H_5 in 3 oder 4).

Als Solvolyseprodukte bilden sich aus 5 die Allyläther (6) und gegebenenfalls 1,3-Diene (7)⁴), also Produkte, die sich von 4 ableiten. Außerdem hängt die Solvolysengeschwindigkeit in der für den Synchron-Mechanismus ($1 \rightarrow 2$) zu erwartenden Weise^{2,3,4}) von der Stellung der Substituenten an C_2 und C_3 relativ zum Chloratom ab. Offenbar ist bei $Z=OC_6H_5$ 4 günstiger als 3.



Überraschend verläuft demgegenüber die Methanolyse der 1-Chlor-1-phenylmercapto-cyclopropäne (8)⁸⁾. Neben den Allyl-Äthern 10 entstehen hier in z.T. hohen Ausbeuten 1-Methoxy-1-phenylmercapto-cyclopropane (9) (vgl. Tab.). Aus den Epimeren 8a⁹⁾ und 8b bzw. 8f und 8g bilden sich jeweils nur ein Cyclopropan-Produkt (9a bzw. 9f). D.h. die Substitution verläuft stereoselektiv über eine für beide Epimere gemeinsame kationische Zwischenstufe.

Wie hat man sich diese Zwischenstufe vorzustellen? Möglicherweise handelt es sich um das ebene Kation 11, wenngleich einige Argumente dagegen sprechen. Einmal sollte 11 rascher in das Allyl-Kation übergehen als sein Phenoxy-Analogon, weil ein (ebenes) Carboniumion anscheinend durch ein S-Atom weniger wirksam stabilisiert wird als durch ein O-Atom¹⁰⁾. Zum andern sind die unterschiedlichen Solvolysengeschwindigkeiten von 8a und 8b mit dem "gewöhnlichen" Kation nicht befriedigend zu deuten, obwohl der Faktor (ca. 100) relativ klein ist und auch z.B. von sterischer Hinderung beim Abgang des Chloridions bei 8a herrühren könnte. [Die Epimeren 2,3-cis-Dimethyl-cyclopropyltosylate unterscheiden sich bei der Acetolyse um ca. 4500] - Mit Vorbehalt nehmen wir vorderhand an, daß sich primär das Ion 12a mit pyramidalen Konfiguration an C₁ bildet, wobei während der Ionisation die Gruppen R¹ und R² etwas "nach innen" rotieren wie beim Synchron-Mechanismus. 12a steht - mit 11 als Übergangszustand - im mobilen Gleichgewicht mit 12b. Die pyramidalen Ionen 12a und 12b sind einerseits durch eine Wechselwirkung der Schwefel 3p-Orbitale mit der leeren sp³-Bahn am C₁ stabilisiert (Donator-Wirkung des Schwefels) und andererseits durch eine Interaktion der leeren 3d-Orbitale des Schwefels mit den Elektronen der (etwas "geöffneten") C₂-C₃-Bindung (Akzeptor-Wirkung des Schwefels)¹¹⁾. Das Nucleophil wird an C₁ von der sterisch am wenigsten gehinderten Seite her aufgenommen.



Tab.: Methanolyse der Verbindungen 8

8	k_{rel} [a]	9	10
a: $R^1=R^3=CH_3$ $R^2=R^4=H$	1	25 % a: $R^1=R^3=H$ $R^2=R^4=CH_3$	70 % a: $R^1=R^3=CH_3$ $R^2=R^4=H$
b: $R^1=R^4=H$ $R^2=R^4=CH_3$	[b] 96	10 %	90 %
c: $R^1=R^4=H$ $R^2=R^3=CH_3$	68	c: $R^1=R^4=H$ $R^2=R^3=CH_3$ 72 %	a: $R^1=R^3=CH_3$ $R^2=R^4=H$ 18 % b: $R^1=R^2=CH_3$ $R^2=R^4=CH_3$ 9 %
d: $R^1=R^2=H$ $R^3=R^4=CH_3$	62	d: $R^1=R^2=H$ $R^3=R^4=CH_3$ 95 %	c: $R^1=R^2=H$ $R^3=R^4=CH_3$ 5 % d: $R^1=R^2=CH_3$ $R^3=R^4=H$
e: $R^1=R^2=R^3=R^4=CH_3$	172	e: $R^1=R^2=R^3=R^4=CH_3$ 43 %	e: $R^1=R^2=R^3=R^4=CH_3$ 57 %
f: $R^1=R^3=-(CH_2)_4-$ $R^2=R^4=H$	380	f: $R^1=R^3=H$ $R^2=R^4=-(CH_2)_4-$	f: $R^1=R^3=H$ $R^2=R^4=-(CH_2)_4-$
g: $R^1=R^3=H$ $R^2=R^4=-(CH_2)_4-$	1,1	90 %	5 %

[a] 80°, Gegenwart von NaOCH₃, $k_{80^\circ}^{cis} = 1.11 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; k unabhängig von c_{NaOCH_3}

[b] ungenau; das durch internal return gebildete 2-Chlor-3-phenylmercapto-penten-(3) solvolysiert mit ähnlicher RG.

Die Bildung ein und desselben Allyläthers 10a aus 8a und 8b ist zwar besonders zwanglos mit 11 ($R^1=R^2=CH_3$, $R^3=R^4=H$) zu deuten, bei dessen Ringöffnung die beiden Methyle nach außen rotieren; sie ist aber auch mit 12b ($R^1=R^3=CH_3$, $R^2=R^4=H$)

vereinbar, wenn das Nucleophil S_N2' -artig "von außen her" an C_2 bzw. C_3 angreift.

-
- 1) J.D. Roberts und V.C. Chambers, J. Amer. chem. Soc. 73, 5034 (1951);
P.v.R. Schleyer und R.D. Nicholas, ebende 83, 182 (1961).
 - 2) C.H. DePuy; L.G. Schnack und J.W. Hausser, J. Amer. chem. Soc. 88, 3343 (1966).
 - 3) P.v.R. Schleyer, G.W. van Dine, U. Schöllkopf und J. Paust, J. Amer. chem. Soc. 88, 2868 (1966); U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P.v.R. Schleyer, T. Su und G.W. van Dine, Tetrahedron Letters 1967, 3639.
 - 4) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 80, 603 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. 7, 588 (1968).
 - 5) zu einer Ausnahme s. J.A. Landgrebe und L.W. Becker, J. Amer. chem. Soc. 90, 395 (1968).
 - 6) R.B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965); W. Kutzelnigg, Tetrahedron Letters 1967, 4965; D. Clark und D. Armstrong, Theoret. Chim. Acta 13, 365 (1969).
 - 7) Zur Stabilisierung von 3 durch eine Dimethylaminogruppe s. W.J.M. van Tilborg, S.E. Schaafsma, H. Steinberg und Th.J. De Boer, Rec. 86, 417 (1967).
 - 8) Synthetisiert nach U. Schöllkopf, F.P. Woerner und E. Wiskott, Chem. Ber. 99, 806 (1966).
 - 9) Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse (des Sulfons) gesichert. W. Sän-ger, Max Plank Institut für experimentelle Medizin, Göttingen.
 - 10) Chlormethylalkyläther hydrolysieren rascher als Chlormethylsulfide (h. Böhme, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 248 (1941)), doch ist unklar, ob es sich in beiden Fällen um gleiche und/oder reine S_N1 Prozesse handelt.
 - 11) Den Herren Dr. W.J.M. van Tilborg, Universität Amsterdam und Prof.v.R. Schleyer, Princeton University, danken wir für aufschlußreiche Diskussionen.