

Hans Jürgen Bestmann und Eckart Kranz

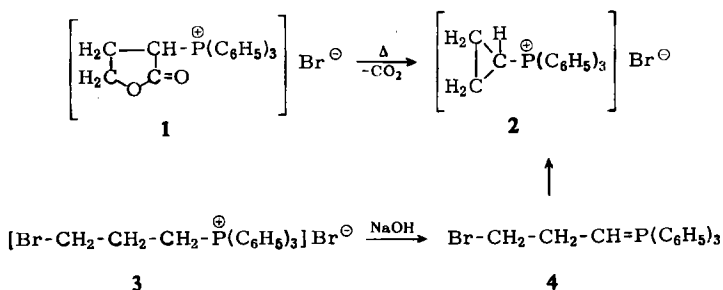
Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XXX<sup>1)</sup>

## Notiz über eine einfache Synthese des Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromids

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 24. Februar 1972)

Wir berichteten, daß bei der Thermolyse des Phosphoniumbromides **1** das Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid **2** entsteht<sup>2)</sup>.



Sisido und Utimoto<sup>3)</sup> sowie Schweizer et al.<sup>4)</sup> setzten das Phosphoniumsalz **3** mit Natriumhydrid um, wobei die letzteren Autoren nach drei Tagen **2** isolierten. Dabei entsteht primär das Ylid **4**, das durch intramolekulare nucleophile Substitution<sup>5)</sup> in **2** übergeht.

Wir haben nun gefunden, daß man **2** aus **3** in 91 proz. Ausbeute erhält, wenn man zu einer Suspension von **3** in heißem Wasser die äquivalente Menge 1 *n* NaOH tropft. Dieser Befund zeigt, wie wir dies an anderen Beispielen teilweise schon früher beobachteten<sup>5a)</sup>, daß die Ylidbildung **3** → **4** mit anschließendem Ringschluß **4** → **2** schneller verläuft als der bekannte alkalische Abbau von Phosphoniumhydroxiden und Yliden.

1) XXIX. Mitteil.: H. J. Bestmann und R. Armsen, *Synthesis* **1970**, 590.

2) H. J. Bestmann, H. Hartung und I. Pils, *Angew. Chem.* **77**, 1011 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 957 (1965); H. J. Bestmann und Th. Denzel, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 3591.

3) K. Sisido und K. Utimoto, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 3267.

4) E. E. Schweizer und I. G. Thompson, *Chem. Commun.* **1966**, 666; E. E. Schweizer, C. J. Berninger und J. G. Thompson, *J. org. Chemistry* **33**, 336 (1968).

5) 5a) H. J. Bestmann und H. Häberlein, *Z. Naturforsch.* **17b**, 787 (1962);

5b) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **77**, 651 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 645 (1965);

5c) H. J. Bestmann, H. Häberlein und W. Eisele, *Chem. Ber.* **99**, 28 (1966);

5d) H. J. Bestmann, R. Härtl und H. Häberlein, *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 33 (1968);

5e) H. J. Bestmann und E. Kranz, *Chem. Ber.* **102**, 1802 (1969).

### Beschreibung der Versuche

Zu einer Suspension von 13,9 g [*o*-Brom-propyl]-triphenyl-phosphoniumbromid<sup>6)</sup> (3) in 30 ccm Wasser läßt man innerhalb einer Stde. bei 80° die äquiv. Menge 1 *n* NaOH (30 ccm) zutropfen. Anschließend wird eine Stde. unter Rückfluß gekocht. Am Ende der Reaktion beträgt der pH-Wert des Reaktionsgemisches 6. Nach dem Abkühlen wird mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformphase über Natriumsulfat getrocknet. Bei Zugabe von Äther fällt das Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid (2) aus, das nach dem Absaugen vorsichtig bei 110° i. Vak. über Phosphorpentoxid getrocknet wird. Schmp. und Misch-Schmp. 176–177°.

Nach der alkalischen Verseifung einer Probe des Salzes erhält man das Cyclopropyldi-phenylphosphinoxid<sup>2)</sup>, Schmp. und Misch-Schmp. 130–131°.

<sup>6)</sup> K. Friedrich und H. Henning, Chem. Ber. 92, 2756 (1959).