

Setzt man das Phosphoniumsalz II mit Phenyllithium um, so bildet sich das Triphenylphosphin-cyclopropyliden VII, das bei der thermischen Zersetzung (150 - 170°) in Allen VIII und Triphenylphosphin zerfällt. Das rote Phosphinalkylen VII reagiert mit Aldehyden zu Betainen IX, die man mit HBr in die Salze X überführen kann³⁾. Beim Kochen mit wässrigen Alkalien zerfallen die Salze X in den eingesetzten Aldehyd und das Ylid VII, das mit Wasser zum Phosphinoxyd VI und Benzol reagiert. Beim Behandeln der Salze X mit Kalium-tert-butylat⁴⁾ erhält man durch Wittig-Reaktion die Cyclopropanderivate XI mit exocyclischer Doppelbindung (vergl. Tab.1). Die Kernresonanzspektren der Verbindung XI stehen in voller Übereinstimmung mit der Struktur.

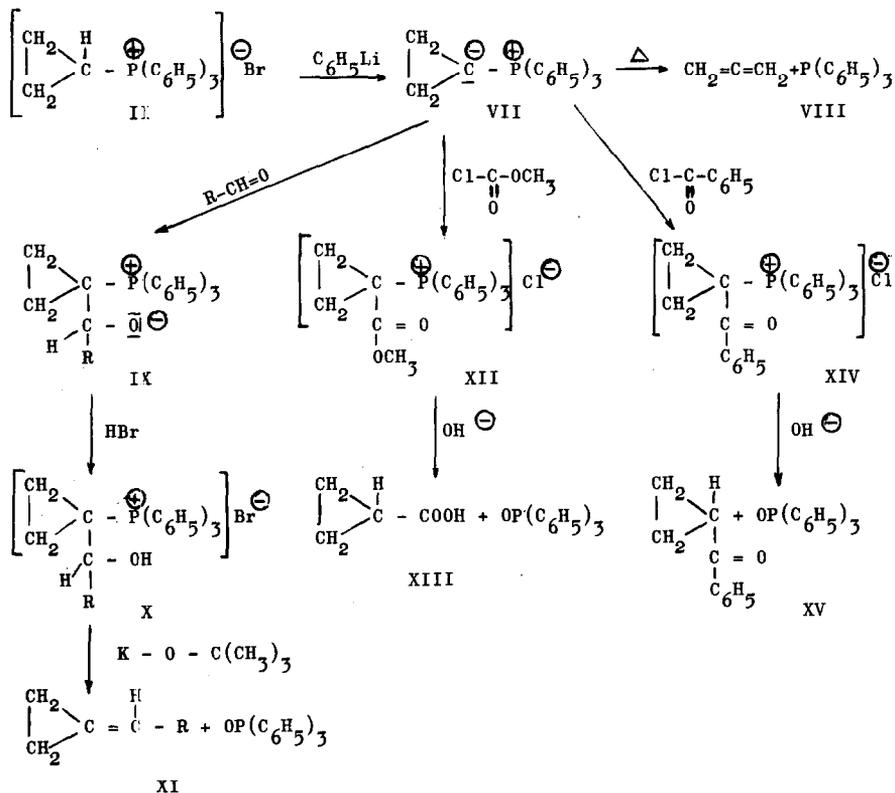


Tabelle 1

Alkyldicyclopropane XI, durch Wittig-Reaktion von VII mit Aldehyden R - CHO

R	Sdp.von XI °C / Torr	Ausbeute an XI in % d.Th.
C ₆ H ₅	57 / 0.1	67
o-Cl-C ₆ H ₄	98 / 0.8	68
C ₃ H ₇	72 / 760	60

Das Ylid VII reagiert mit Chlorameisensäuremethylester ⁵⁾ zum Phosphoniumsalz XII, das bei der alkalischen Verseifung in Triphenylphosphinoxid und Cyclopropancarbonsäure XIII zerfällt. (Sdp.₁₂ 76°, Schmp. 18°, Ausbeute 86 % d.Th.).

Die analoge Reaktion von VII mit Benzoylchlorid ⁶⁾ ergibt das Salz XIV, das bei der alkalischen Spaltung zum Cyclopropyl-phenyl-keton (XV) führt. (Sdp.₁₁ 117°, Schmp. 3°, Schmp. Oxim 90°, Ausbeute an XV 85 % d.Th.).

Die Synthese weiterer Cyclopropanverbindungen aus VII wird studiert.

Literatur:

- 1.) H.J.Bestmann, H.Hartung und I.Pils, *Angew.Chem.* 77, 1011 (1965)
- 2.) vergl. die Befunde von D.Seyferth, J.K.Heeren und W.B.Hughes, *J.Amer.Chem.Soc.* 84, 1764 (1962); 87, 2847 (1965)
- 3.) G.Wittig und U.Schöllkopf, *Chem.Ber.* 87, 1318 (1954)
- 4.) M.Schlosser und K.F.Christmann, *Angew.Chem.* 76, 683 (1964); 77, 682 (1965)
- 5.) H.J.Bestmann und H.Schulz, *Angew.Chem.* 73, 27 (1961); *Liebigs Ann.Chem.* 674, 11 (1964)
- 6.) H.J.Bestmann und B.Arnason, *Chem.Ber.* 95, 1513 (1962)