

WEITERE REAKTIONEN DES TRIPHENYLPHOSPHINCYCLOPROPYLIDENS

H.J. Bestmann, Th. Denzel, R. Kunstmann,  
 Institut für Organ. Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg

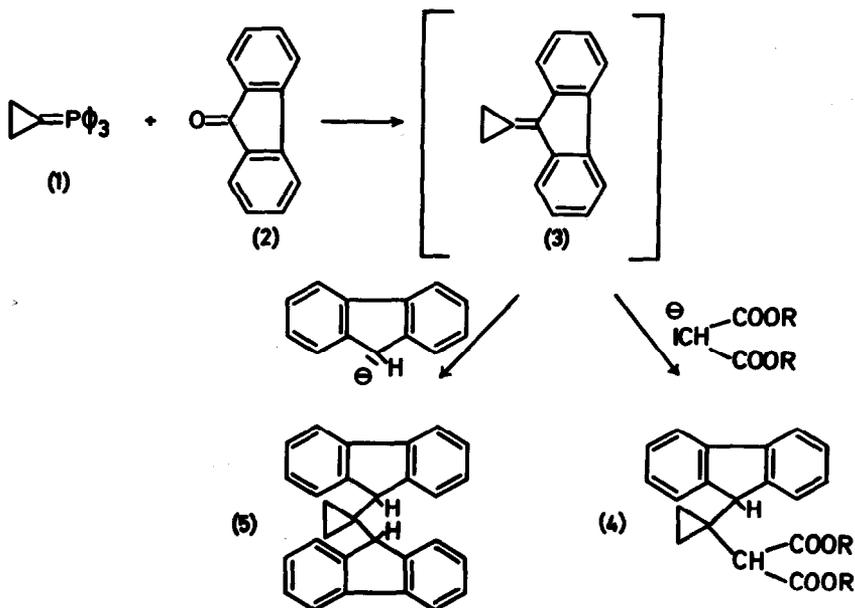
J. Lengyel\*,

Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry

(Received in Germany 20 February 1968; received in UK for publication 18 March 1968)

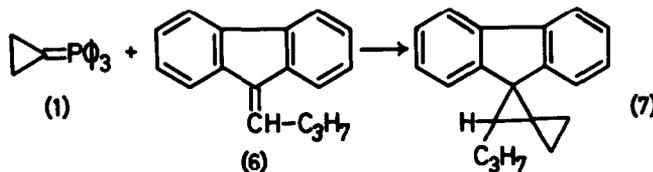
Vor kurzem berichteten wir über die Darstellung und Reaktionen des Triphenylphosphincyclopropylidens (1)<sup>1)</sup>. Folgende weitere Reaktionen von (1) wurden inzwischen durchgeführt.

a) Bei der Umsetzung von (1) mit Fluoren (2) bildet sich die Verbindung (3), die beim Versuch der Isolierung polymerisiert. Führt man die Umsetzung jedoch in Gegenwart von Malonester oder Fluoren durch, so entsteht durch Michaeladdition dieser Reaktionspartner mit (3) das Produkt (4) [Dicarbonsäure: Smp. 174°C (Zers.); Ausbeute 91%; NMR: m 2,3τ; m 2,75τ; s 3,95τ; s 6,9τ; m 9,35τ] bzw. (5) [Smp.: 273°C; Ausbeute: 89%; NMR: m 2,7τ; m 2,85τ; s 6,9τ; s 9,35τ; MS: 370 ME].

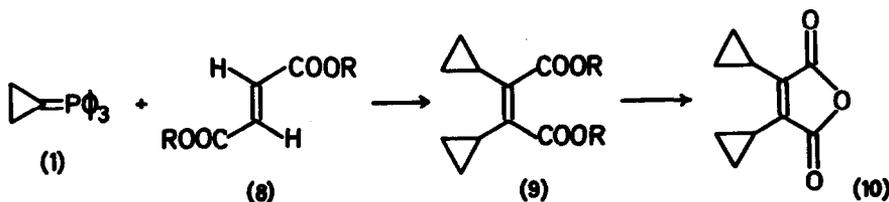


\* J. Lengyel, Aufnahme und Deutung der Massenspektren

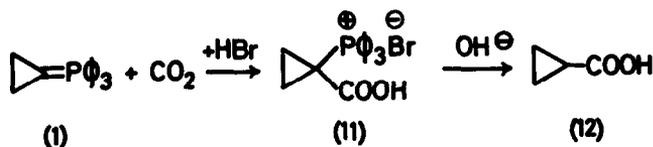
b) Aus (1) und Butylenfluoren (6) bildet sich das Bicyclopentanderivat<sup>2)</sup> (7) [Smp.: 74°C; Ausbeute: 65%; NMR: m 2,2τ; m 2,7τ; m 7,7 - 7,9τ; m 8,5 - 8,55τ; m 8,6 - 9,4τ; MS: 260 ME].



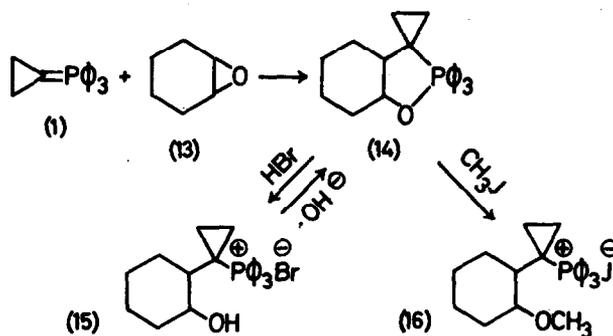
c) Aus (1) und Fumarsäurediäthylester (8) erhält man nach Verseifung des primär entstehenden (9) das Anhydrid (10) [Smp.: 55°C; NMR: m 7,9 - 8,4τ; m 8,5 - 9,15τ; MS: 178 ME]. Den Mechanismus der Bildung von (10) werden wir später ausführlich diskutieren<sup>3)</sup>.



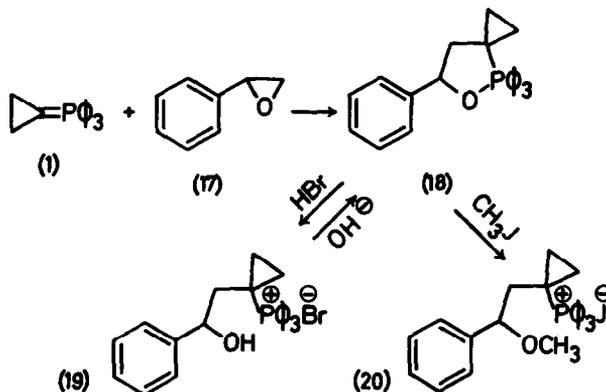
d) Die Reaktion von (1) mit CO<sub>2</sub> ergibt das Phosphoniumsalz (11) [Smp.: 140°C (Zers.); Ausbeute: 43%]; das bei der alkalischen Verseifung in Cyclopropancarbon-säure (12) übergeht.



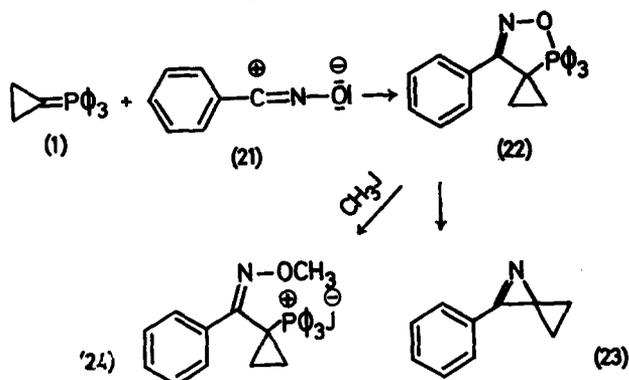
e) (1) setzt sich spontan mit Cyclohexenoxid (13) zu einem Additionsprodukt (14) um [Smp.: 165°C; Ausbeute: 86%]. Die P<sup>31</sup>-Resonanz von (14) mit einem Wert von δ<sub>p</sub> = +49,6ppm<sup>4)</sup> beweist das Vorliegen einer Verbindung (14) mit fünfbändigem Phosphor. (14) läßt sich unzersetzt destillieren. Es reagiert jedoch mit HBr zum Phosphoniumsalz (15) [Smp.: 250°C; Ausbeute: 89,6%], das mit Natronlauge wieder in (14) übergeführt werden kann. Mit Methyljodid erhält man das Phosphoniumsalz (16) [Smp.: 252°C; Ausbeute: 92%].



Analoge Reaktionen von (1) lassen sich mit Styroloxid (17) durchführen. Auch hierbei bildet sich eine Verbindung (18) mit fünfbändigem Phosphor [Smp.: 155°C; Ausbeute: 80%;  $P^{31}$ -Resonanz:  $\delta_p = +47,1$  ppm], die mit HBr das Salz (19) [Smp.: 225°C; Ausbeute: 91%] und mit Methyljodid das Salz (20) [Smp.: 214°C; Ausbeute: 90%] ergibt.



f) Aus (1) und Benzoessäurenitriloxid (21) bildet sich das Addukt (22) [Smp.: 186 - 187°C; Ausbeute: 61%; NMR:  $m$  2,6 $\tau$ ;  $m$  8,5 - 9,5 $\tau$ ; IR:  $\nu_{N-O}$ : 10,23 $\mu$ ; UV:  $\lambda_{max} = 255m\mu$  (Schulter); MS: 421, 393, 391, 363 ME<sup>5</sup>], das bei der Thermolyse in das (1)-Aza-(2)-phenyl-spiropenten-(1) (23) übergeht [Sdp.: 40 - 45°C / 0,1mm Hg; Ausbeute: 84%; NMR:  $m$  2,55 - 2,65 $\tau$ ;  $m$  8,70 - 8,80 $\tau$ ;  $m$  8,86 - 8,95 $\tau$ ; IR:  $\nu_{C=N}$ : 5,73 $\mu$ ; UV: 256  $m\mu$ ; MS: 143 ME]. (22) reagiert mit Methyljodid zum Phosphoniumsalz (24) [ $\nu_{C=N}$ : 6,3 $\mu$ ]. Die  $P^{31}$ -Resonanz von (22) ergibt einen Wert von  $\delta_p = +34,1$  ppm.



Für alle angeführten neuen Verbindungen ergaben sich die richtigen Werte für die Elementaranalyse. Die  $\text{P}^{31}$ -Resonanz wurde in Chloroform mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als äußerem Standard aufgenommen.

Wir danken Herrn Dr. R. Schmutzler und Herrn Dr. M. Murray, Loughborough, sowie Herrn Dr. H. Hellwinkel, Heidelberg, für die Aufnahme der  $\text{P}^{31}$ -Resonanzspektren.

#### Literatur:

- 1) H.J. Bestmann, Th. Denzel, *Tetrahedron Letters* (1966), 3591.
- 2) H.J. Bestmann, F. Seng, *Angew. Chem.* **74**, 154 (1962), vgl. weitere Zusammenfassung H.J. Bestmann, *Angew. Chem.* **77**, 609, 651 (1965).
- 3) vgl. Dissertation Th. Denzel, Erlangen 1968, Dissertation G. Joachim, Erlangen 1968.
- 4) F. Ramirez: "Condensations of Carbonyl-Compounds with Phosphite Esters", Symposium on Organophosphorus Compounds, Heidelberg, Germany, May 20 - 22, 1964; Butterworth, London 1964.
- 5) H.J. Bestmann, R. Kunstmann, *Angew. Chem.* **78**, 1059 (1966), R. Huisgen, J. Wulff, *Tetrahedron Letters* (1967), 921.