

Internationales Symposium über die Chemie kleiner Ringe

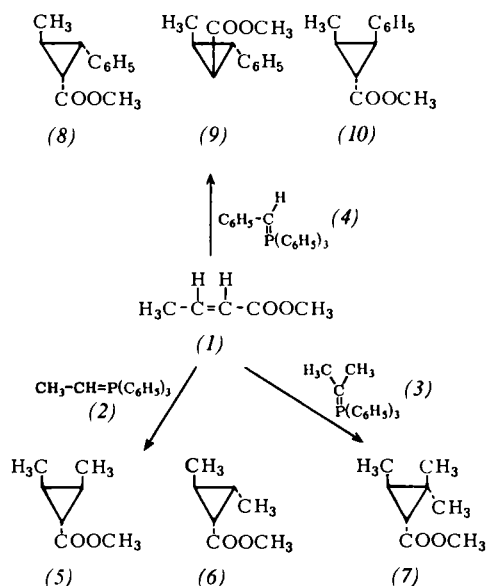
Die Société Chimique de Belgique veranstaltete vom 12. bis 15. September 1967 in Louvain (Belgien) ein Symposium über die Chemie kleiner Ringe.

Aus den Diskussionsbeiträgen:

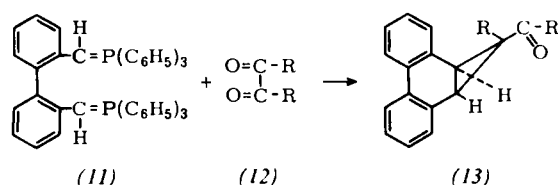
Synthesen von Cyclopropanen und Azirinen mit Hilfe von Phosphinalkylenen

Von H. J. Bestmann[*]

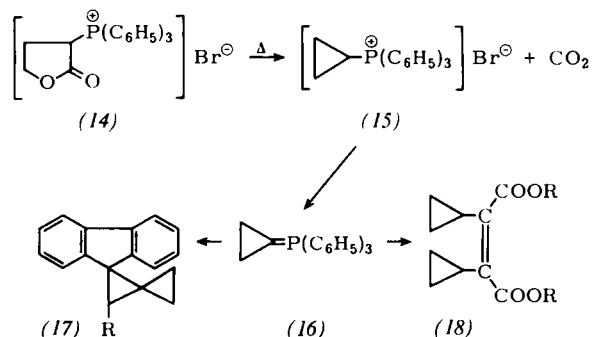
Bei der Reaktion von Alkylidenphosphoranen mit Verbindungen, die „elektronenarme“ Doppelbindungen enthalten, können Cyclopropanderivate und Triphenylphosphin entstehen^[1], wobei zunächst in einer reversiblen Reaktion intermediär ein Betain gebildet wird. Die Stereochemie der Cyclopropanbildung wurde eingehend untersucht. Aus dem Ylid (2) und 2-Butensäuremethylester (1) entstehen die Cyclopropanderivate (5) und (6). Unabhängig davon, ob man *cis*- oder *trans*-2-Butensäureester einsetzt, erhält man 93% (5) und 7% (6). Aus *cis*- oder *trans*-(1) und dem Alkylidenphosphoran (3) bildet sich das sterisch einheitliche Cyclopropanderivat (7). Aus (1) und Benzylidientriphenylphosphoran (4) erhält man die Derivate (8) (11%), (9) (33%) und (10) (56%).



Bei der Reaktion des Bisylides (11) mit 1,2-Diketonen (12) bilden sich sterisch einheitliche Dibenzonorcaradienderivate (13)^[2], deren Strukturaufklärung mit Hilfe der Kernresonanz, insbesondere der Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung^[3] der Cyclopropanprotonen gelang.



Das Phosphoniumsalz (14) verliert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt CO₂ und ergibt Triphenyl-cyclopropyl-phosphoniumbromid (15)^[4], das mit Phenyllithium in Cyclopropyliden-triphenylphosphoran (16) überführt werden kann. (16) reagiert mit vielen Verbindungen als nucleophiler Partner unter Bildung von Cyclopropanderivaten^[5], z.B. mit Alkylidenfluoren zu den Spiroverbindungen (17) und mit Fumar- oder Maleinsäureester zu Dicyclopropyl-maleinsäureester (18).



Bei der Umsetzung von Nitriloxiden mit Alkylidenphosphoranen kann unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid entweder ein Ketenimin entstehen, wobei eine Umlagerung eintritt, oder es kann sich ein Azirin bilden^[6]. Der Mechanismus dieser Reaktionen sowie ihre Abhängigkeit von den Substituenten am Alkylidenphosphoran und am Nitriloxid wurde diskutiert.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann

Institut für Organische Chemie der Universität
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] H. J. Bestmann u. F. Seng, *Angew. Chem.* 74, 154 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 116 (1962).

[2] H. J. Bestmann u. H. Morper, *Angew. Chem.* 79, 578 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 561 (1967).

[3] O. W. Boykin, A. B. Turner u. R. E. Lutz, *Tetrahedron Letters* 1967, 817.

[4] H. J. Bestmann, H. Hartung u. I. Pils, *Angew. Chem.* 77, 1011 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 957 (1965).

[5] H. J. Bestmann u. Th. Denzel, *Tetrahedron Letters* 1966, 3591; H. J. Bestmann, Th. Wenzel, R. Kunstmann u. J. Lengyel, *ibid.* 1968, 2895.

[6] H. J. Bestmann u. R. Kunstmann, *Angew. Chem.* 78, 1059 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 1039 (1966); R. Huisgen u. J. Wulf, *Tetrahedron Letters* 1967, 917.

Reaktionen des Cyclopropanons und einiger seiner Addukte

Von Th. J. de Boer[*]

Bei -78 °C entsteht aus Diazomethan mit überschüssigem Keten in flüssigem Propan Cyclopropanon (1), das nach Entfernen von Keten und Propan als praktisch reine Flüssigkeit vorliegt. (1) ist unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff einige Tage beständig. Bei höheren Temperaturen polymerisiert es in Gegenwart von Wasser ohne Ringöffnung wie Formaldehyd. Alle gängigen nucleophilen Reagentien, z.B.

