

Hans Jürgen Bestmann¹⁾, Harald Häberlein, Herbert Wagner und Otto Kratzer

Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XIV²⁾

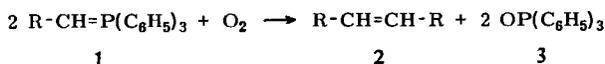
Ringschlüsse zu polycyclischen Verbindungen durch Autoxydation von Bis-triphenylphosphinalkylenen³⁾

Aus den Instituten für Organische Chemie der Technischen Hochschule München und der Universität Erlangen-Nürnberg

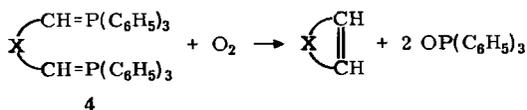
(Eingegangen am 31. März 1966)

Die Autoxydation von Bis-triphenylphosphinalkylenen eröffnet eine neue Ringschlußmöglichkeit. Es wird über die Synthese polycyclischer Verbindungen nach dieser neuen Methode berichtet, bei der die Cyclisierung unter jeweiliger Ausbildung eines neuen 5-, 6-, 7- oder 8-Ringes verläuft.

Triphenylphosphinalkylene der allgemeinen Struktur **1** lassen sich mit Sauerstoff in Olefine **2** und Triphenylphosphinoxid (**3**) überführen⁴⁾.



Angewandt auf Bis-Ylide **4** sollte diese Reaktion zu einer neuen Cyclisierungsmöglichkeit führen, unter Bildung einer Doppelbindung am Ort des Ringschlusses.



Wir berichten im folgenden über einige nach diesem Schema verlaufende Cyclisierungen, bei denen polycyclische Verbindungen unter Ausbildung eines neuen 5-, 6-, 7- oder 8-Ringes entstehen.

In den Formelbildern ist das bei der Autoxydation entstehende Triphenylphosphinoxid fortgelassen. In allen Fällen wurden aus den Dibromiden über die Bis-phosphoniumsalze die Bis-Ylide dargestellt. Dieser gesamte Weg ist nur im Beispiel 1.a) aufgeführt, während in den anderen Beispielen die Stufen bis zur Bildung des entsprechenden Bis-Ylids fortgelassen sind.

¹⁾ Anschrift: Erlangen, Henkestr. 42.

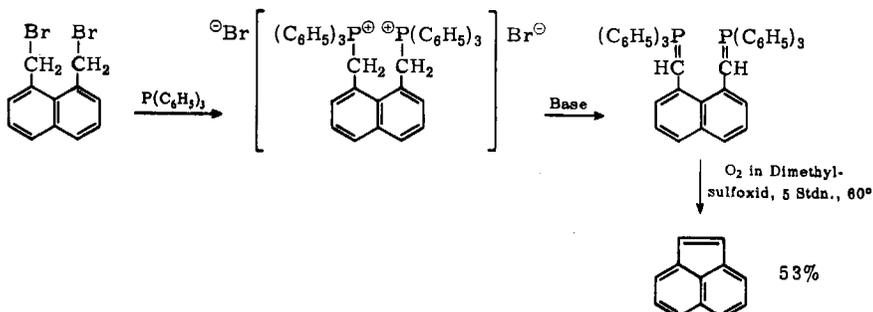
²⁾ XIII. Mitteil.: H. J. Bestmann, H. Schulz, R. Kunstmann und K. Rostock, Chem. Ber. **99**, 1906 (1966).

³⁾ Vgl. einen Teil der vorläuf. Mitteil. H. J. Bestmann, H. Häberlein und O. Kratzer, Angew. Chem. **76**, 226 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 226 (1964).

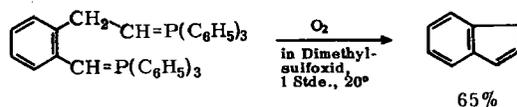
⁴⁾ H. J. Bestmann und O. Kratzer, Chem. Ber. **96**, 1899 (1963).

1. Ringschlüsse unter Ausbildung eines 5-Ringes

a) Acenaphthylen

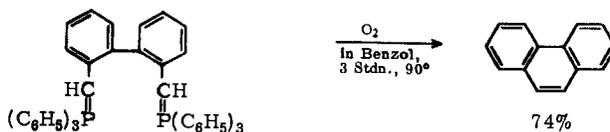


b) Inden

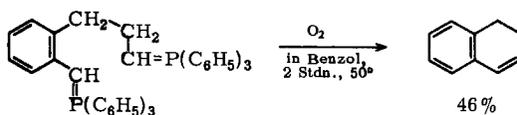


2. Ringschlüsse unter Ausbildung eines 6-Ringes

a) Phenanthren

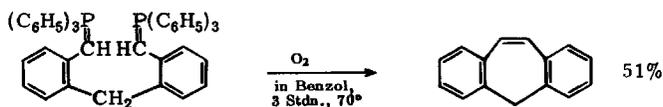


b) 1,2-Dihydro-naphthalin

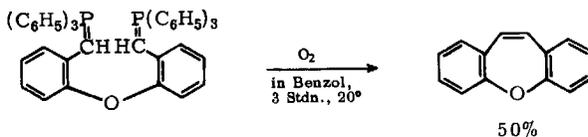


3. Ringschlüsse unter Ausbildung eines 7-Ringes

a) 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten

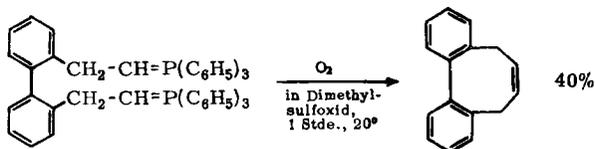


b) Dibenz[b,f]oxepin



4. Ringschluß unter Ausbildung eines 8-Ringes

5.8-Dihydro-dibenzo[*a,c*]cycloocten⁵⁾



Die zur Synthese der entsprechenden Phosphoniumsalze benötigten Dibromide waren in den meisten Fällen bekannt. Wo dies nicht der Fall war, wurden sie nach gebräuchlichen Methoden durch Reduktion der Bis-carbonsäureester mit Lithiumalanat zu den Diolen und anschließende Substitution der Hydroxylgruppen durch Brom dargestellt. Die Bis-phosphoniumsalze lassen sich leicht durch Erhitzen der beiden Komponenten in Dimethylformamid gewinnen. Sie sind vor der weiteren Umsetzung sorgfältig zu trocknen. Die Bis-triphenylphosphinalkylene wurden in allen Fällen entweder nach der Natriumamidmethode⁶⁾ oder nach der Dimethylsulfinatmethode^{6b,7)} dargestellt; die Autoxydation nahmen wir in der früher beschriebenen Weise⁴⁾ vor.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemie* und den *Farbwerken Hoechst* für die Unterstützung unserer Arbeiten. H. Häberlein und H. Wagner danken der *Dr. Karl-Merk-Stiftung* für ein Stipendium.

Beschreibung der Versuche

1. Acenaphthylen

a) *1.8-Bis-[triphenylphosphoniomethyl]-naphthalin-dibromid*: 8.0 g *1.8-Bis-brommethyl-naphthalin*⁸⁾ und 13.0 g *Triphenylphosphin* werden in 50 ccm frisch dest. Dimethylformamid gelöst und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit fällt das Salz aus. Man hält 2 Stdn. auf 100°, saugt nach dem Abkühlen ab und extrahiert das Salz zur Entfernung von mitgerissenem Triphenylphosphin im Soxhlet-Apparat 12 Stdn. mit Benzol. Anschließend wird bei 160° über Phosphorpentoxid i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 20.2 g (98%). Schmp. 311–313° (Zers.).

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Br}_2$ (838.6) Ber. C 68.72 H 4.80 Gef. C 68.28 H 5.05

b) *Acenaphthylen*: (Alle Arbeiten bis zum Ende der Autoxydation sind unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Stickstoffschutz durchzuführen.)

1.5 g *Natriumhydrid* (in 50-proz. Mineralölsuspension), auf einer Glasfritte mit absol. Petroläther vom Mineralöl befreit, werden in ein Oxydationsgefäß^{4,9)} gefüllt. Man gibt so-

⁵⁾ Diese Verbindung wurde auf einem anderen Wege erstmals von *E. Vogel*, *W. Frass* und *J. Wolpers* dargestellt (vgl. *Angew. Chem.* **75**, 979 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 625 (1963), dort als 1.2.3.4-Dibenzo-cycloocta-1.3.6-trien bezeichnet). Wir danken Herrn Prof. Dr. *E. Vogel* für die Überlassung einer Vergleichsprobe.

⁶⁾ a) *G. Wittig*, *H. Eggers* und *P. Duffner*, *Liebigs Ann. Chem.* **619**, 10 (1958); b) Vgl. auch *H. J. Bestmann*, *Angew. Chem.* **77**, 609 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 583 (1965).

⁷⁾ *R. Greenwald*, *M. Chaykovsky* und *E. J. Corey*, *J. org. Chemistry* **28**, 1128 (1963).

⁸⁾ *E. D. Bergmann* und *J. Szmuszkovicz*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2760 (1953).

⁹⁾ Vgl. auch *H. J. Bestmann*, *Angew. Chem.* **77**, 850 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 830 (1960).

dann 100 ccm über Calciumhydrid getrocknetes *Dimethylsulfoxid* hinzu, setzt einen mit Quecksilberventil verschlossenen Rückflußkühler auf und erwärmt das Gemisch langsam auf 70–80°. Nach ungefähr 1 Stde. ist die Wasserstoffentwicklung beendet. Dann fügt man 12.5 g des unter 1. a) dargestellten *Bis-phosphoniumbromids* zu. Durch die nun tiefrote Lösung des Bis-Ylids pumpt man bei 60–70° 5 Stdn. *Sauerstoff*^{4,9)}, wobei die Farbe von Rot nach Braun übergeht. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit viel Wasser versetzt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Petroläther digeriert. 6.8 g *Triphenylphosphinoxid* bleiben ungelöst. Die Petrolätherlösung trocknet man über Magnesiumsulfat, dampft sie ein und sublimiert den Rückstand bei 70–80°/0.1 Torr. Schmp. und Misch-Schmp. 89–90°. Ausb. 1.2 g (53 %).

2. Inden

a) 1-[*Triphenylphosphoniomethyl*]-2-[2-*triphenylphosphonio-äthyl*]-benzol-dibromid: 7.1 g 2-[2-*Brom-äthyl*]-benzylbromid¹⁰⁾ und 17 g *Triphenylphosphin* in 50 ccm Dimethylformamid werden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man 50 ccm Benzol zu, wobei das *Phosphoniumsalz* als Öl ausfällt. Dessen Lösung in wenig Äthanol läßt man langsam unter Rühren und Kühlen in 250 ccm Äther eintropfen. Nach kurzer Zeit fällt das Salz kristallin aus. Es wird in einer Soxhlet-Apparatur 12 Stdn. mit Benzol extrahiert und über Phosphorpentoxid i. Ölpumpenvak. bei 160° getrocknet. Ausb. 20.2 g (99 %). Schmp. 262 bis 263°.

$C_{45}H_{40}P_2Br_2$ (802.6) Ber. C 67.36 H 5.02 Gef. C 67.83 H 5.22

b) *Inden*: Aus 0.50 g Natriumhydrid, 50 ccm absol. Dimethylsulfoxid und 8.0 g des *Bis-phosphoniumsalzes* wird wie bei 1.b) eine Lösung des entsprechenden *Bis-Ylids* hergestellt. Durch diese pumpt man 1 Stde. bei Raumtemp. *Sauerstoff*^{4,9)}, wobei ihre Farbe von Rot nach Braun übergeht. Anschließend versetzt man mit 50 ccm Methylchlorid und wäscht mehrere Male mit Wasser, welches das Dimethylsulfoxid weitgehend aufnimmt. Die Methylchloridphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine kleine Kolonne abdestilliert. Aus dem Rückstand (*Triphenylphosphinoxid* und *Inden*) wird das *Inden* in einem rotierenden Kugelrohr abdestilliert, wobei alle flüchtigen Bestandteile vom Sdp.₁₁ 60–120° aufgefangen und redestilliert werden. Sdp.₁₄ 70–72°. Ausb. 0.76 g (65 %).

C_9H_8 (116.2) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 93.34 H 7.07

Die Verbindung addiert 2,4-*Dinitro-sulfenylchlorid* in Eisessig (15 Min. bei 100° und anschließendes Verdünnen mit Wasser) an der Doppelbindung¹¹⁾; aus Äthanol ockerfarbene Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. mit einem aus authent. *Inden* dargestellten Derivat 121 bis 122°.

$C_{15}H_{11}ClN_2O_4S$ (350.8) Ber. C 51.36 H 3.16 Gef. C 51.09 H 3.18

3. Phenanthren

a) 2,2'-*Bis*-(*triphenylphosphoniomethyl*)-*biphenyl*: 6.8 g 2,2'-*Bis-brommethyl-biphenyl*¹²⁾ und 12.0 g *Triphenylphosphin* werden in 25 ccm frisch dest. Dimethylformamid 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fällt das *Phosphoniumsalz* aus. Es wird abgesaugt und zur Entfernung von mitgerissenem *Triphenylphosphin* 4 Stdn. mit Benzol im Soxhlet-Apparat extrahiert. Vor der Weiterverarbeitung wird mehrere Stdn. i. Ölpumpenvak. bei 160° über Phosphorpentoxid getrocknet. Schmp. 305–307°. Ausb. 17.0 g (98 %).

$C_{50}H_{42}P_2Br_2$ (864.7) Ber. C 69.45 H 4.90 Gef. C 69.31 H 5.01

¹⁰⁾ J. Colonge und P. Boisse, Bull. Soc. chim. France 1956, 1337.

¹¹⁾ N. Kharasch und C. M. Buess, J. Amer. chem. Soc. 71, 2724 (1949).

¹²⁾ D. M. Hall, M. S. Lesslie und E. E. Turner, J. chem. Soc. [London] 1950, 711.

b) *Phenanthren*: (Bis zum Beginn der Oxydation ist Stickstoffschutz notwendig.) Man löst in einem Oxydationsgefäß^{4, 9)} 0.35 g Natrium in ca. 80 ccm trockenem flüssigem Ammoniak^{4, 6b)}, gibt einige Körnchen Eisen(III)-nitrat hinzu, wartet das Verschwinden der Blaufärbung ab, gibt 6.5 g des nach 3.a) dargestellten, gut getrockneten Salzes zu und dampft das Ammoniak über ein Quecksilberventil ab. Darauf setzt man 50 ccm absol. Benzol zu und erhitzt zum leichten Sieden. Durch die rote siedende Lösung pumpt man 3 Stdn. Sauerstoff^{4, 9)}, wobei die Farbe in Braun übergeht. Anschließend wird vom Natriumbromid abfiltriert, das Benzol i. Vak. vertrieben und der gelbbraune Rückstand mit 200 ccm Petroläther digeriert. 2.1 g ungelöstes Triphenylphosphinoxid werden abgetrennt. Darauf wird der Petroläther abdestilliert und der Rückstand bei 100°/0.1 Torr sublimiert. Schmp. und Misch-Schmp. 96–97°. Ausb. 1.0 g (74%).

4. 1.2-Dihydro-naphthalin

a) 1-[Triphenylphosphoniomethyl]-2-[3-triphenylphosphonio-propyl]-benzol-dibromid: 5.8 g 2-[3-Brom-propyl]-benzylbromid¹³⁾ und 15 g Triphenylphosphin werden in 40 ccm absol. Dimethylformamid 8 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man langsam Äther hinzu, wobei das Phosphoniumsalz kristallin ausfällt. Der Kristallbrei wird abgesaugt, mehrmals mit Benzol gewaschen und darauf bei 120° i. Ölpumpenvak. über Phosphorpentoxid getrocknet. Schmp. 286–289° (Zers.). Ausb. 15.4 g (95%).

$C_{46}H_{42}P_2]Br_2$ (816.6) Ber. C 67.64 H 5.18 Gef. C 67.74 H 5.54

b) 1.2-Dihydro-naphthalin: Analog Versuch 3.b) wird in einem Oxydationsgefäß^{4, 9)} 1.0 g Natrium in flüssigem Ammoniak in Natriumamid übergeführt. Dazu gibt man 16.3 g des nach 4.a) hergestellten, gut getrockneten Bis-phosphoniumsalzes. Nach Verdampfen des Ammoniaks über ein Quecksilberventil versetzt man mit 150 ccm absol. Benzol, erwärmt auf 50–60° und pumpt durch die Suspension 2 Stdn. Sauerstoff^{4, 9)}. Anschließend wird filtriert, das Benzol über eine kleine Kolonne abdestilliert und der Rückstand im rotierenden Kugelrohr i. Vak. destilliert. Man fängt die Fraktion vom Sdp._{0,2} 60–90° auf und destilliert sie erneut. Sdp.₁₂ 85–86° (Lit.¹⁴⁾; Sdp.₁₅ 91°. Ausb. 1.2 g (46%).

$C_{10}H_{10}$ (130.2) Ber. C 92.27 H 7.73 Gef. C 92.18 H 7.65

Zu 0.5 g des Kohlenwasserstoffs in 70 ccm absol. Äthanol gibt man 0.5 g Natrium. Nach Auflösen des Natriums zieht man den Alkohol über eine kleine Kolonne ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, äthert aus, trocknet die Ätherphase, vertreibt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand. Sdp.₁₂ 79–80° (Lit.¹⁴⁾; Tetrahydronaphthalin Sdp.₂₀ 91–92°.

$C_{10}H_{12}$ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.42 H 9.36

5. 5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten

a) 2.2'-Bis-[triphenylphosphoniomethyl]-diphenylmethan: 3.5 g 2.2'-Bis-brommethyl-diphenylmethan¹⁵⁾ und 6.0 g Triphenylphosphin werden in 40 ccm absol. Dimethylformamid gelöst. Nach wenigen Minuten setzt bei Raumtemp. die Reaktion unter starker Erwärmung und Abscheidung des Phosphoniumsalzes ein. Es wird noch 1 Stde. auf 170–180° erhitzt, abgekühlt, der Kristallbrei mit Benzol durchgerührt und abgesaugt. Anschließend wird gut mit Benzol gewaschen und i. Ölpumpenvak. bei 160° getrocknet. Ausb. 8.5 g (97%). Schmp. 288–289° (Zers.).

$C_{51}H_{44}P_2]Br_2$ (878.7) Ber. C 69.71 H 5.05 Gef. C 69.10 H 5.14

¹³⁾ A. Rieche und H. Gross, Chem. Ber. **95**, 91 (1962).

¹⁴⁾ F. Straus und L. Lemmel, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 232 (1913).

¹⁵⁾ E. D. Bergmann und Z. Pelchowicz, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4281 (1953).

b) *5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten*: Analog Versuch 3.b) werden in einem Oxydationsgefäß^{4,9)} 0.24 g Natrium in flüssigem Ammoniak in *Natriumamid* übergeführt und dazu 4.40 g des vorstehenden, gut getrockneten *Bis-phosphoniumsalzes* gegeben. Nach Verdampfen des Ammoniaks über ein Quecksilberventil gibt man 100 ccm Benzol zu und pumpt durch die auf 70–80° erwärmte Lösung 3 Stdn. *Sauerstoff*^{4,9)}. Dabei wechselt die Farbe der Lösung von Rot nach Gelbbraun. Anschließend wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand bei 70–90°/0.2 Torr sublimiert. Das Sublimat kristallisiert man aus Aceton unter Zugabe von Wasser um. Schmp. 130–132° (Lit: Schmp. 131°¹⁶⁾, 133°¹⁷⁾). Ausb. 0.50 g (51 %).

$C_{15}H_{12}$ (192.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.48 H 6.39

100 mg des Kohlenwasserstoffs in 4 ccm Eisessig werden mit einer Lösung von *Brom* in Eisessig versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das *Dibromid* ab. Farblose Kristalle vom Schmp. 156–158° (Zers.) (Lit.¹⁵⁾: Schmp. 160°).

$C_{15}H_{12}Br_2$ (352.1) Ber. C 51.17 H 3.44 Gef. C 51.12 H 3.52

6. *Dibenz[b,f]oxepin*

a) *2.2'-Bis-hydroxymethyl-diphenyläther*: Zu einer Suspension von 8.5 g *Lithiumalanat* in 150 ccm absol. Äther wird unter Rühren und starkem Kühlen langsam eine Lösung von 41.5 g *2.2'-Bis-methoxycarbonyl-diphenyläther*¹⁸⁾ in 100 ccm absol. Äther getropft. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man das Gemisch 1 Stde. zum Sieden und zersetzt anschließend mit eiskalter, verd. Schwefelsäure. Nach mehrmaligem Ausäthern werden die vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand läßt sich aus Äthanol/Wasser (1 : 1) umkristallisieren. Schmp. 98–99°. Ausb. 28.6 g (94 %).

$C_{14}H_{14}O_3$ (230.3) Ber. C 73.03 H 6.13 Gef. C 72.81 H 6.31

b) *2.2'-Bis-brommethyl-diphenyläther*: Zu einer Lösung von 31 g *2.2'-Bis-hydroxymethyl-diphenyläther* in 250 ccm absol. Benzol, das einige Tropfen Pyridin enthält, gibt man tropfenweise 10 ccm *Phosphortribromid*. Man hält 2 Stdn. auf 60°, wäscht die Lösung nacheinander mit Wasser, Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab. Es hinterbleiben farblose Kristalle, aus Äthanol/Wasser Schmp. 91–92°. Ausb. 40.0 g (84 %).

$C_{14}H_{12}Br_2O$ (356.1) Ber. C 47.22 H 3.39 Gef. C 47.01 H 3.37

c) *2.2'-Bis-[triphenylphosphoniomethyl]-diphenyläther-dibromid*: 7.1 g *2.2'-Bis-brommethyl-diphenyläther* werden mit 15.7 g *Triphenylphosphin* in 50 ccm absol. Dimethylformamid bei Raumtemp. gelöst. Nach kurzer Zeit setzt die Reaktion unter starker Erwärmung und Abscheidung des *Bis-phosphoniumsalzes* ein. Es wird noch 2 Stdn. auf 170–180° erhitzt, abgekühlt, der Kristallbrei abgesaugt und mehrmals mit Benzol gewaschen. Anschließend trocknet man das sehr hygroskopische Salz 24 Stdn. bei 160° i. Ölpumpenvak. Ausb. 16.8 g (95 %). Schmp. 284–286°.

$C_{50}H_{42}OP_2]Br_2$ (880.7) Ber. C 68.19 H 4.81 Gef. C 67.69 H 5.03

d) *Dibenz[b,f]oxepin*: Analog Versuch 3.b) werden 0.25 g Natrium in flüssigem Ammoniak in *Natriumamid* übergeführt und dazu 4.10 g des vorstehenden *Bis-phosphoniumsalzes* gegeben. Nach Verdampfen des Ammoniaks über ein Quecksilberventil gibt man 50 ccm Benzol zu und pumpt bei Raumtemp. 3 Stdn. *Sauerstoff* durch die Lösung^{4,9)}. Anschließend wird

¹⁶⁾ W. Treibs und H. J. Klinghammer, Chem. Ber. **84**, 671 (1951).

¹⁷⁾ M. Avram, J. G. Dinulescu, D. Dinu, G. Mateescu und C. D. Nenitzescu, Tetrahedron [London] **19**, 309 (1963).

¹⁸⁾ R. Anschütz und W. Claasen, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 680 (1922).

vom Natriumbromid abfiltriert, das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther digeriert. Es bleiben 1.90 g Triphenylphosphinoxid ungelöst. Nach dessen Abtrennung wird der Petroläther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. bei 70–90°/0.2 Torr sublimiert. Aus Aceton unter Zugabe von Wasser farblose Blättchen, im UV-Licht grün fluoreszierend, Schmp. 109–110° (Lit.¹⁹): Schmp. 110°. Ausb. 0.45 g (50%).

$C_{14}H_{10}O$ (194.2) Ber. C 86.57 H 5.19 Gef. C 86.64 H 5.57

Dibromid: Man löst 0.1 g *Dibenzo-xepin* in 4 ccm Eisessig, gibt eine Lösung von *Brom* in Eisessig zu, engt sodann auf das halbe Vol. ein und läßt einige Zeit stehen. Anschließend werden die gebildeten Kristalle abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Schmp. 151° (Zers.).

$C_{14}H_{10}Br_2O$ (354.1) Ber. C 47.49 H 2.85 Gef. C 47.50 H 2.88

7. 5.8-Dihydro-dibenzo[a,c]cycloocten

a) 2.2'-Bis-[2-triphenylphosphonio-äthyl]-biphenyl-dibromid bzw. -dijodid: 7.4 g 2.2'-Bis-[2-brom-äthyl]-biphenyl²⁰) und 11.5 g Triphenylphosphin in 40 ccm absol. Dimethylformamid werden 3 Stdn. auf 100–120° erwärmt. Nach dem Abkühlen fällt man das *Phosphoniumsalz* durch langsame Zugabe von Äther aus. Es wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und i. Ölpumpenvak. bei 140° über Phosphorpentoxid getrocknet. Schmp. 278–281°. Ausb. 13.5 g (76%).

Oft fällt das Bromid ölig an und ist schwer zur Kristallisation zu bringen. Man löst es dann in Wasser und tropft langsam eine *Natriumjodid*-Lösung zu. Dabei fällt das *Bis-phosphoniumjodid* kristallin aus. Es kann aus Methylchlorid/Essigester umkristallisiert werden und muß bei 120° i. Ölpumpenvak. über Phosphorpentoxid getrocknet werden. Das Salz ist hygroskopisch. Schmp. 276–278° (Zers.).

$C_{52}H_{46}P_2J_2$ (986.7) Ber. C 63.29 H 4.70 Gef. C 63.40 H 5.07

b) 5.8-Dihydro-dibenzo[a,c]cycloocten: Aus 0.16 g *Natriumhydrid*, 30 ccm absol. *Dimethylsulfoxid* und 3.00 g des unter 7.a) dargestellten *Bis-phosphoniumbromids* wird analog der Vorschrift 1.b) eine Lösung des entsprechenden *Bis-Ylids* hergestellt. Durch diese Lösung pumpt man bei Raumtemp. 1 Stde. *Sauerstoff*^{4,9)}. Anschließend verdünnt man mit viel Wasser und saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, trocknet ihn und sublimiert das Kristallgemisch i. Vak. bei 60–80°/0.1 Torr. Das Sublimat wird aus Aceton unter Zugabe von Wasser umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material⁵⁾ 105–106°. Ausb. 0.28 g (40%).

¹⁹⁾ R. H. F. Manske und A. E. Ledingham, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4797 (1950).

²⁰⁾ C. W. Muth, W.-L. Sung und Z. B. Papanastassiou, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3393 (1955).