

Hans Jürgen Bestmann und Eckart Kranz

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

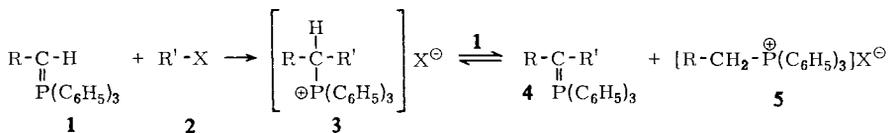
## Eine neue Ringschlußreaktion<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

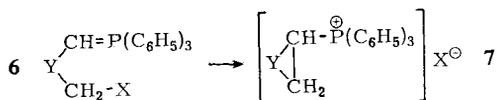
(Eingegangen am 11. September 1968)

Methylen-triphenyl-phosphoran (9) reagiert mit  $\omega, \omega'$ -Dihalogenverbindungen 8 unter intermolekularer C-Alkylierung zu einem Phosphoniumsalz 10, das zusammen mit einem zweiten Molekül 9 im Umylidierungs-Gleichgewicht mit Methyl-triphenyl-phosphonium-halogenid (11) und einem  $\omega$ -halogenierten Ylid 12 steht. 12 geht durch intramolekulare C-Alkylierung in ein cyclisches Phosphoniumsalz 13 über und wird dadurch ständig aus dem Gleichgewicht entfernt. Das aus 13 leicht darzustellende Ylid 14 kann als nucleophiler Reaktionspartner zur Synthese verschiedenartigster Derivate der in 13 zugrunde liegenden cyclischen Verbindung dienen. Die Variationsbreite dieser neuen Ringschlußreaktion wird aufgezeigt.

Phosphinalkylene 1 reagieren mit Alkylhalogeniden 2 unter intermolekularer C-Alkylierung zu Phosphoniumsalzen 3, die sich in einer Gleichgewichtsreaktion unter „Umylidierung“<sup>(3)</sup> mit einem zweiten Molekül 1 zum alkylierten Ylid 4 und dem Phosphoniumsalz 5 umsetzen<sup>4)</sup>. Ist R' elektronenanziehend, so liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite von 4 und 5<sup>5)</sup>.



Die intramolekulare C-Alkylierung von Phosphinalkylenen der allgemeinen Struktur 6 führt zu cyclischen Phosphoniumsalzen 7<sup>1, 6, 7)</sup>.



<sup>1)</sup> XXI. Mitteil.: H. J. Bestmann, R. Härtil und H. Häberlein, Liebigs Ann. Chem. **718**, 33 (1968).

<sup>2)</sup> Vorläuf. Mitteil.: H. J. Bestmann und E. Kranz, Angew. Chem. **79**, 95 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 81 (1967).

<sup>3)</sup> H. J. Bestmann, Chem. Ber. **95**, 58 (1962).

<sup>4)</sup> H. J. Bestmann und H. Schulz, Chem. Ber. **95**, 2921 (1962).

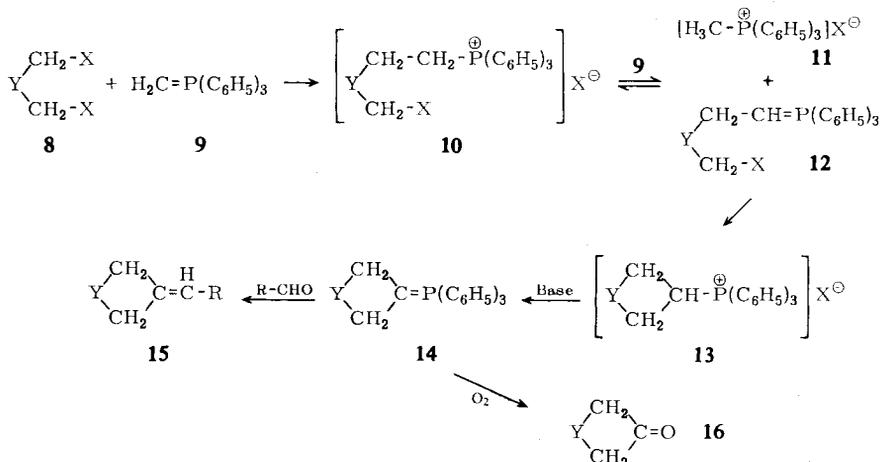
<sup>5)</sup> Vgl. dazu die Zusammenfassung von H. J. Bestmann, Angew. Chem. **77**, 609, 651 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 583, 645 (1965).

<sup>6)</sup> H. J. Bestmann und H. Häberlein, Z. Naturforsch. **17b**, 787 (1962).

<sup>7)</sup> H. J. Bestmann, H. Häberlein und W. Eisele, Chem. Ber. **99**, 28 (1966).

Die präparative Auswertung dieser Cyclisierung stößt für den Fall, daß Y ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest ist, deshalb auf Schwierigkeiten, weil die zur Darstellung von **6** erforderlichen [ $\omega$ -Halogenalkyl]-triphenyl-phosphoniumsalze meistens schwer zu gewinnen sind<sup>1)</sup>.

Wir haben nun gefunden, daß man durch Kombination der intermolekularen mit der intramolekularen C-Alkylierung von Phosphinalkylenen diese Schwierigkeiten umgehen kann. Die neue variationsreiche Ringschlußmethode verläuft nach folgendem allgemeinen Schema:



Man setzt 1 Mol einer Dihalogenverbindung **8** mit 2 Mol Methylene-triphenylphosphoran (**9**) um. Aus **8** und **9** bildet sich durch intermolekulare C-Alkylierung ein Phosphoniumsalz **10**, das zusammen mit einem zweiten Molekül **9** im Umylidierungs-Gleichgewicht mit dem Methyl-triphenyl-phosphoniumhalogenid (**11**) und dem halogenhaltigen Phosphinalkylen **12** steht. **12** geht durch intramolekulare C-Alkylierung in das cyclische Phosphoniumsalz **13** über. Dadurch wird das Umylidierungs-Gleichgewicht ständig gestört, so daß die Reaktion vollständig unter Bildung von **13** abläuft.

Der Reaktionsablauf läßt sich an den auftretenden Farbänderungen verfolgen. Die gelbe Lösung von **9** wird durch die intermediäre Bildung von **12** vorübergehend rot und entfärbt sich dann weitgehend. Die entstehenden Phosphoniumsalze **11** und **13** fallen aus und können häufig durch Umkristallisieren aus wenig Wasser, in dem **11** gut löslich ist, getrennt werden. Als Reste X haben sich Brom, Jod und der Tosyloxyrest am besten bewährt.

Aus **13** läßt sich mit Basen das „cyclische“ Ylid **14** darstellen, das man beispielsweise<sup>5,8)</sup> zu **15** und **16** umsetzen kann. In einer besonders einfachen Variante setzt man **8** und **9** im Molverhältnis 1 : 2 um, verzichtet auf die Isolierung des Salzgemisches (**11** und **13**) und fügt 2 Mol Base zu (z. B. Phenyllithium). Mit der entstehenden Ylidlösung, die zu gleichen Teilen **9** und **14** enthält, führt man die Folgereaktion

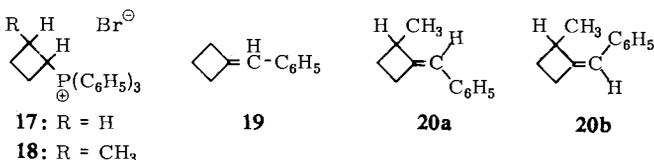
<sup>8)</sup> H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 850 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 830 (1965).

durch. Die sich aus **9** bildende Verbindung läßt sich von dem aus **14** resultierenden cyclischen Derivat meistens leicht trennen.

Im folgenden beschreiben wir verschiedene Beispiele dieser Ringschlußreaktion unter Auslassung der Zwischenstufen **10**–**12**. Die Ylide **14** wurden im allgemeinen entweder durch Wittig-Reaktionen mit Aldehyden zu Verbindungen **15** mit semi-cyclischer Doppelbindung umgesetzt oder durch Autoxydation<sup>9)</sup> in cyclische Ketone **16** übergeführt.

### 1) Ringschlüsse unter Ausbildung eines 4-Ringes

#### a) Benzyliden-cyclobutan (**19**)

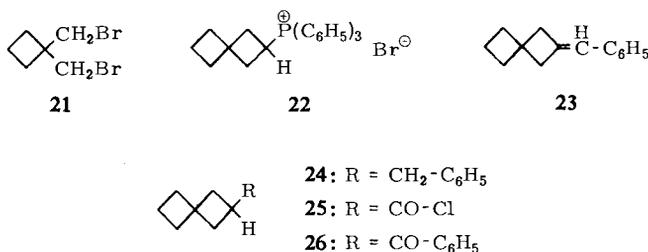


Die Reaktion von 1,3-Dibrom-propan mit **9** in Tetrahydrofuran bei 50–60° liefert 25% reines **17**<sup>10)</sup>. Die im NMR-Spektrum des über das Ylid erhaltenen **19**<sup>1)</sup> (Ausb. 60%) gefundene Allylkopplung des olefinischen Protons (Quintett bei  $\tau$  3.88 mit  $J = 2.2$  Hz) ist typisch für semicyclische Doppelbindungen an einem weitgehend ebenen Ring.

#### b) 2-Methyl-1-benzyliden-cyclobutan (**20**)

Analog reagiert 1,3-Dibrom-butan. Das Salzgemisch **11** und **18** (73% Ausb.) wird über das Ylid-Gemisch mit Benzaldehyd umgesetzt. Nach destillativer Abtrennung vom gleichzeitig aus **9** gebildeten Styrol erhält man ein Gemisch der *trans*- und *cis*-Isomeren **20a** und **20b** im Verhältnis 2:1. Die NMR-spektroskopische Zuordnung erfolgte in Anlehnung an die Spektren von *cis*- und *trans*-1-Phenyl-2-methyl-äthylen<sup>11)</sup>.

#### c) 2-Benzyliden-spiro[3.3]heptan (**23**)



Die Umsetzung von 1,1-Bis-brommethyl-cyclobutan<sup>12)</sup> (**21**) mit **9** führt zu 70% Salzgemisch **11** und **22**, aus dem 43% reines spirocyclisches Phosphoniumsalz **22** gewonnen werden. Das korrespondierende Ylid liefert mit Benzaldehyd 73% **23**.

<sup>9)</sup> H. J. Bestmann und O. Kratzer, Chem. Ber. **96**, 1899 (1963).

<sup>10)</sup> Die Entstehung dieser Verbindung durch eine intramolekulare C-Alkylierung wurde schon von A. Mondon, Liebigs Ann. Chem. **603**, 115 (1957), vermutet. Vgl. auch l.c.<sup>1)</sup>.

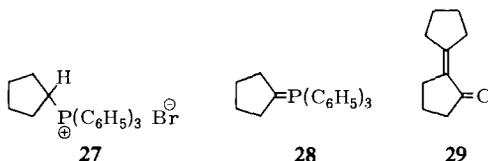
<sup>11)</sup> J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein in „High-Resolution Magnetic Resonance“, S. 239, McGraw-Hill, Book Company, Inc., New York 1959.

<sup>12)</sup> J. Cason und C. F. Allen, J. org. Chemistry **14**, 1036 (1949); W. M. Schubert und S. M. Leahy, J. Amer. chem. Soc. **79**, 381 (1957).

Die Hydrierung von **23** führt zum Benzylderivat **24**, das unabhängig aus dem Säurechlorid **25**<sup>13)</sup> über das Keton **26** synthetisiert wurde.

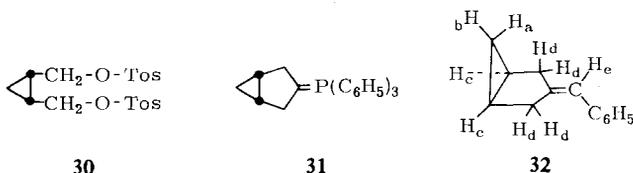
## 2) Ringschlüsse unter Ausbildung eines 5-Ringes

### a) Cyclopentanon und 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (**29**)



Aus der Reaktion von 1,4-Dibrom-butan mit **9** resultiert das Salzgemisch **11** und **27**, aus dem man 88% Cyclopentyl-triphenyl-phosphoniumbromid (**27**) durch Umkristallisieren aus wenig Wasser gewinnt. Bei der Autoxydation des Ylids **28** bildet sich das erwartete Cyclopentanon nur zu 12% neben 22% 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (**29**). Wir nehmen an, daß das gebildete Cyclopentanon unter dem Einfluß von noch nicht oxydiertem Ylid als Base eine Selbstkondensation eingeht, wie sie Wittig und Mitarbb.<sup>14)</sup> bei der Umsetzung von Cyclopentanon mit Methoxymethylen-triphenyl-phosphoran schon früher beobachtet haben<sup>15)</sup>.

### b) 3-Benzyliden-bicyclo[3.1.0]hexan (**32**) und 6,6-Diphenyl-3-benzyliden-bicyclo[3.1.0]hexan (**34**)



Das Bis-tosylat **30**<sup>16)</sup> reagiert mit **9** zum Salzgemisch, das ohne weitere Isolierung mit Butyllithium zum Ylid **31** und sodann mit Benzaldehyd zu 51% **32** umgesetzt wird<sup>17)</sup>.

In analoger Reaktionsfolge erhält man aus dem Bis-tosylat **33** das 6,6-Diphenyl-3-benzyliden-bicyclo[3.1.0]hexan (**34**).



<sup>13)</sup> E. Buchta und S. Billenstein, Liebigs Ann. Chem. **685**, 74 (1965), und zwar S. 80.

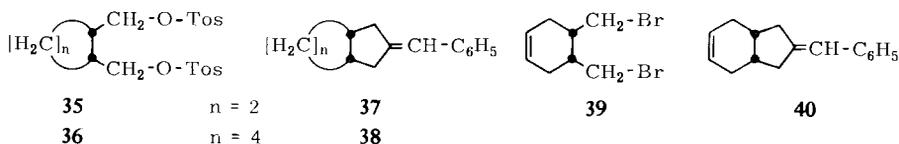
<sup>14)</sup> G. Wittig, W. Böll und K. H. Krück, Chem. Ber. **95**, 2514 (1962).

<sup>15)</sup> Daß Phosphinalkylene eine Aldolkondensation auslösen können, wurde auch von M. F. Ansell und D. A. Thomas (J. chem. Soc. [London] **1961**, 539) beobachtet.

<sup>16)</sup> E. Vogel, K. H. Ott und K. Gajek, Liebigs Ann. Chem. **644**, 172 (1961).

<sup>17)</sup> Das NMR-Spektrum von **32** weicht in Form und Lage der Signale der Ringprotonen nur wenig ab von dem Spektrum der bekannten Bicyclo[3.1.0]hexan-carbonsäure-(3). P. G. Gassmann und F. V. Zalar, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3251.

## c) 3-Benzyliden-bicyclo[3.2.0]heptan (37)

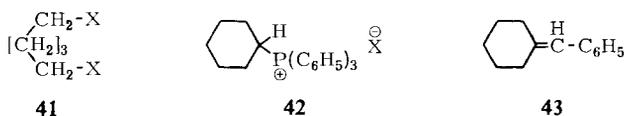


Die Reaktion des Bis-tosylats **35**<sup>18)</sup> mit **9** liefert ohne Isolierung des Salzgemischs nach Behandeln mit 2 Mol Butyllithium und Benzaldehyd 65% **37** (bezogen auf **35**).

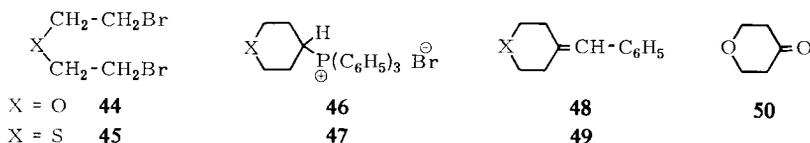
d) 8-Benzyliden-bicyclo[4.3.0]nonan (**38**) und 8-Benzyliden-bicyclo[4.3.0]nonen-(3) (**40**)

Analog erhält man aus *cis*-1.2-Bis-brommethyl-cyclohexan (**36**, Br anstelle von OTos)<sup>19)</sup> 31% **38** und aus *cis*-1.2-Bis-brommethyl-cyclohexen-(4) (**39**)<sup>20)</sup> 29% **40**.

## 3) Ringschlüsse unter Ausbildung eines 6-Ringes

a) Benzyliden-cyclohexan (**43**) und Cyclohexanon

1.5-Dibrom-pentan (**41**, X = Br) setzt sich mit **9** zu 88% **42** (X = Br) um. Dessen Ylid gibt mit Benzaldehyd 67% **43**<sup>21)</sup> und bei der Autoxydation 71% Cyclohexanon. Setzt man das Bis-tosylat des Pentandiols-(1.5) (**41**, X = OTos) ein und verzichtet auf die Trennung von **11** und **42**, so ist **43** zu 89% erhältlich.

b) 4-Benzyliden-tetrahydropyran (**48**) und 4-Oxo-tetrahydropyran (**50**)

Das aus Bis-[2-brom-äthyl]-äther (**44**) und **9** entstehende Salzgemisch läßt sich durch Umkristallisieren aus Wasser trennen: 93% Triphenyl-[tetrahydropyran-yl-(4)]-phosphoniumbromid (**46**). Umsetzung des zugehörigen Ylids mit Benzaldehyd liefert 56% **48** und die Autoxydation das 4-Oxo-tetrahydropyran (**50**). Die zum Struktur-beweis für **48** durchgeführte Osmiumtetroxid/Perjodat-Spaltung<sup>22)</sup> ergibt Benzaldehyd und **50**.

<sup>18)</sup> V. P. Gof'mov und Z. P. Malevannaye, J. allg. Chem. (russ.) **31**, 665 (1961), C. A. **55**, 22162b (1961).

<sup>19)</sup> S. F. Birch, R. A. Dean und E. V. Whitehead, J. org. Chemistry **19**, 1449 (1954).

<sup>20)</sup> K. Alder und H. A. Dortmann, Chem. Ber. **87**, 1492 (1954).

<sup>21)</sup> U. Schöllkopf, Dissertat., Univ. Tübingen 1956.

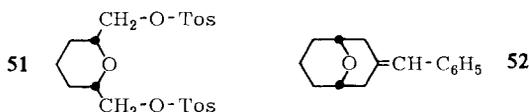
<sup>22)</sup> R. Pappo, D. S. Allen, R. U. Lemieux und W. S. Johnson, J. org. Chemistry **21**, 478 (1956).

## c) 4-Benzyliden-tetrahydrothiopyran (49)

Analog erhält man aus Bis-[2-brom-äthyl]-thioäther (45) und **9** über **47** (36%) und das entsprechende Ylid mit Benzaldehyd 73% **49**.

Die Verbindungen **48** und **49** stimmen in ihren IR- und UV-Spektren weitgehend überein. In den NMR-Spektren tritt jedoch eine wesentliche Änderung ein; im Gegensatz zum Pyranderivat **48** erscheinen im Thiopyran **49** alle 8 Ringprotonen als Singulett bei  $\tau$  7.40. Zum Schwefel  $\alpha$ -ständige Protonen erscheinen allgemein bei höheren Feldstärken als analoge Protonen in entsprechenden Sauerstoffverbindungen<sup>23)</sup>.

## d) 3-Benzyliden-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonan (52)



Der Ringschluß des Bis-tosylats **51**<sup>24)</sup> mit **9** ermöglicht den Zugang zum 9-Oxa-bicyclo[3.3.1]nonan-Ringsystem<sup>25)</sup>; die Ausbeute an **52** betrug 35%.

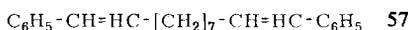
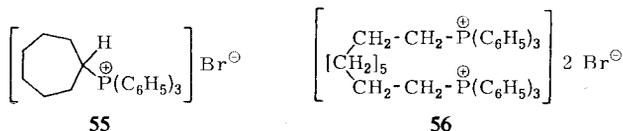
## e) 3-Benzyliden-bicyclo[3.1.1]heptan (3-Benzyliden-norpinan) (54)



Das bekannte Bis-tosylat **53** des *cis*-1.3-Bis-hydroxymethyl-cyclobutans<sup>26)</sup> reagiert mit **9** glatt zum Salzgemisch, das wie üblich mit Butyllithium und darauf mit Benzaldehyd umgesetzt wird. Nach destillativer Abtrennung des Styrols erhält man **54** in 56proz. Ausb.<sup>27)</sup>.

## 4) Ringschluß unter Ausbildung eines 7-Ringes

## Cycloheptanon



<sup>23)</sup> Vgl. H. Suhr, „Anwendung der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1965, S. 138. Z. B. beträgt der Unterschied in der chemischen Verschiebung der  $\alpha$ -ständigen Protonen in Dipropyläther und Dipropylthioäther  $\tau + 0.89$ , J. Cavannagh und B. P. Dailey, J. chem. Physics **34**, 1099 (1961).

<sup>24)</sup> A. C. Cope und A. Fournier, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3896 (1957).

<sup>25)</sup> F. Bohlmann, H. J. Schulz und J. Riemann, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1705.

<sup>26)</sup> H. Musso und K. Naumann, Angew. Chem. **78**, 116 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 127 (1966); N. L. Allinger und L. A. Tushaus, J. org. Chemistry **30**, 1945 (1965).

<sup>27)</sup> Über die genaue Zuordnung des NMR-Spektrums, die durch Spinentkopplung erfolgen soll, sowie andere Derivate des Bicyclo[3.1.1]heptans werden wir gesondert berichten.

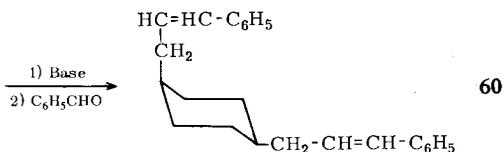
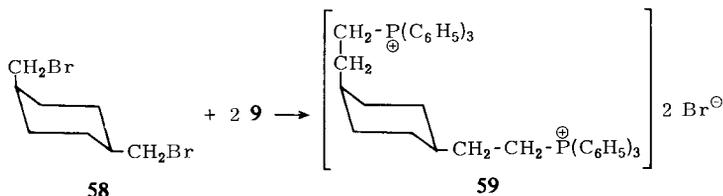
Die Cyclisierung von 1.6-Dibrom-hexan mit **9** ergibt das Cycloheptyl-triphenyl-phosphoniumbromid (**55**), das sich von **11** mit Wasser trennen läßt (Ausb. 56%). Bei der Autoxydation des korrespondierenden Ylids entsteht Cycloheptanon zu 61%.

### Grenzen der Ringschlußreaktion

Während sich der 7-Ring noch glatt bildet, wird beim Versuch, 1.7-Dibrom-heptan mit **9** umzusetzen, kein cyclisches Phosphoniumsalz gefunden. Stattdessen isoliert man das Salz **56**, das nach der Überführung in das entsprechende Bis-Ylid mit Benzaldehyd **57** ergibt. **56** und **57** erhält man auch aus 1.9-Dibrom-nonan mit Triphenylphosphin und Wittig-Reaktion.

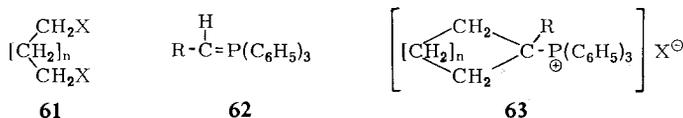
Die intermolekulare C-Alkylierung mit der zweiten C-Halogen-Bindung verläuft hier also schneller als die intramolekulare Reaktion.

Das *cis*-1.4-Bis-brommethyl-cyclohexan (**58**)<sup>28)</sup> reagiert mit **9** ebenfalls nicht unter Ringschluß, sondern zum Bis-phosphoniumbromid **59**, das über das Bis-Ylid mit Benzaldehyd die Verbindung **60** ergibt.



In der stabilen Sesselform von **58** ist eine Brommethylgruppe axial und die andere äquatorial angeordnet. Ein Ringschluß ist aus dieser Form heraus nicht möglich. Die intermolekulare C-Alkylierung erfolgt daher schneller als die Cyclisierung, für die ein Übergang von **58** in die energiereichere diaxiale Wannenform erforderlich wäre.

Ringschlüsse von Dihalogenverbindungen **61**,  $n = 1-4$ , mit Yliden des Typs **62** führen dagegen zu cyclisierten Phosphoniumsalzen **63**.



<sup>28)</sup> R. Malachowski, J. J. Wasowska und S. Józkiwicz, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 759 (1938).

Aus den Salzen **63** lassen sich keine Ylide herstellen. Will man aus **63** in präparativem Maßstab Kohlenwasserstoffe gewinnen, so muß der Triphenylphosphinrest auf anderen als in dieser Arbeit beschriebenen Wegen eliminiert werden. Hierüber werden wir gesondert berichten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemie* und den *Farbwerken Hoechst* für die Unterstützung unserer Arbeiten.

## Beschreibung der Versuche

Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Spektrometer A 60 der Firma Jeol, Tokyo, aufgenommen. TMS war innerer Standard. Als Lösungsmittel diente  $\text{CDCl}_3$ .

1) *Allgemeines zur Methodik*: Für die Ringschlußreaktion wird im allgemeinen eine salzfreie filtrierte Lösung des *Methylen-triphenyl-phosphorans* (**9**) verwendet, hergestellt nach früheren Vorschriften<sup>29)</sup> mit Natriumamid<sup>30)</sup> oder Natriumhydrid (vgl. Versuch Nr. 4). Unter kräftigem Rühren gibt man dazu die im entsprechenden Lösungsmittel gelöste *Dihalogenverbindung* bzw. das *Bis-tosylat* und erwärmt einige Stunden. Dabei wird die zunächst gelbe Reaktionslösung rot, hellt sich jedoch anschließend zusehends auf; am Ende ist sie entweder farblos oder rosa. Man kann dann das ausgefallene Salzgemisch abfiltrieren und durch Umkristallisieren aus Wasser trennen. Ist letzteres nicht möglich, so wird das Gemisch in die entsprechenden Ylide übergeführt und weiter umgesetzt. In solchen Fällen kann auf die Isolierung des Salzgemisches verzichtet werden und die ursprüngliche Reaktionslösung z. B. mit *Butyllithium* behandelt werden. Eine solche Arbeitsweise empfiehlt sich besonders dann, wenn das Reaktionsgemisch nach der Ringschlußreaktion noch schwach rot gefärbt ist, was bei Verwendung von Bis-tosylaten öfter der Fall ist. Alle Operationen, bei denen noch unumgesetztes Ylid vorhanden ist, werden unter Stickstoffschutz und Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen.

2) *Cyclobutyl-triphenyl-phosphoniumbromid* (**17**): Zu 60 mMol **9** ( $\text{NaNH}_2$ -Methode) in absol. Tetrahydrofuran (THF) läßt man bei  $50-60^\circ$  unter Rühren 6.06 g *1.3-Dibrom-propan* in 30 ccm THF tropfen. Nach 4stdg. Rühren bei  $50-60^\circ$  ist die Lösung fast farblos. Das Salzgemisch (84%) wird abfiltriert, mit Äther gewaschen, getrocknet und aus wenig Wasser umkristallisiert: 5.8 g (25%) reines **17**, Schmp.  $264-266^\circ$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{PBr}$  (397.1) Ber. C 66.54 H 5.54 Gef. C 66.66 H 5.71

3) *Benzyliden-cyclobutan* (**19**): Zur Suspension von 4 g des Salzes **17** läßt man unter Stickstoffschutz in absol. THF unter Rühren die äquivalente Menge *Butyllithium*-Lösung tropfen. Nach 15 Min. hat sich das Salz aufgelöst; der tiefroten Ylidlösung setzt man 1.05 g *Benzaldehyd* zu und rührt 30 Min. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgekocht, abfiltriert und das Lösungsmittel vertrieben. Zur Entfernung des restlichen Triphenylphosphinoxids chromatographiert man an neutralem Aluminiumoxid der Akt.-St. I. Die Säule wird mit Äther eluiert, das Eluat eingedampft und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 0.87 g (60%). Sdp.<sub>21</sub>  $116^\circ$ . Lit.<sup>1)</sup>: Sdp.<sub>0.6</sub>  $62-63^\circ$ .

NMR: m  $\tau$  2.73 (5H), C=CH quintett 3.88 ( $J = 2.2$  Hz) (1H),  $\text{CH}_2-\text{C}=\text{m}$  7.1 (4H),  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$  m 8.01 (2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$  (144.1) Ber. C 91.67 H 8.32 Gef. C 91.37 H 8.31

<sup>29)</sup> Vgl. I.c.<sup>5)</sup>, S. 613; *H. J. Bestmann* und *B. Arnason*, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962); *H. J. Bestmann* und *H. Schulz*, Liebigs Ann. Chem. **674**, 11 (1964).

<sup>30)</sup> *G. Wittig*, *H. Egger* und *P. Duffner*, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 (1958).

4) [*2-Methyl-cyclobutyl*]-*triphenyl-phosphoniumbromid* (**18**): Zur Suspension von 1.7 g *Natriumhydrid* in THF, dem einige Tropfen absol. Äthanol zugefügt wurden, gibt man unter Stickstoffschutz, Feuchtigkeitssausschluß und Rühren 21 g *Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid* und erwärmt 8 Stdn. auf 50–60°. Anschließend wird durch eine G3-Fritte filtriert (Stickstoffschutz!). Zu dieser Lösung von 60 mMol **9** läßt man 6.48 g *1,3-Dibrom-butan* tropfen und erwärmt unter Rühren 5 Stdn. auf 50° (Endfarbe schwach gelb); das Salzgemisch saugt man ab. Ausb. an **11** und **18** 17.06 g (73%). Zur Reindarstellung von **18** wird eine Probe aus wenig Wasser umkristallisiert. Schmp. 246–248°.

$C_{23}H_{24}P]Br$  (411.1) Ber. C 67.19 H 5.84 Gef. C 67.82 H 6.15

5) *trans- und cis-2-Methyl-1-benzyliden-cyclobutan* (**20a** und **20b**): Zur Suspension des Salzgemisches **11** und **18** in absol. THF gibt man die äquiv. Menge *Butyllithium*, schüttelt 30 Min. und versetzt mit 4.4 g *Benzaldehyd*. Nach 1stdg. Kochen wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgekocht, die Ätherlösung mit Hydrogensulfidlösung durchgeschüttelt, getrocknet und wie im Versuch 3) aufgearbeitet. **20** wird von dem aus **9** mit Benzaldehyd entstandenen Styrol durch fraktionierte Destillation getrennt. Ausb. 1.52 g (46%), Sdp.<sub>18</sub> 112°.

Massenspektrum:  $M^+$  158. — NMR: m  $\tau$  2.80, C=CH qui 3.95, CHCH<sub>3</sub> *trans* d 8.76 ( $J = 7.5$  Hz), *cis* d 8.83 ( $J = 7.5$  Hz).

$C_{12}H_{14}$  (158.1) Ber. C 91.14 H 8.85 Gef. C 90.83 H 8.92

6) *2-Triphenylphosphonio-spiro[3.3]heptan-bromid* (**22**): Zu einer analog 4) hergestellten Lösung von 60 mMol **9** in absol. Benzol tropft man eine Lösung von 7.36 g *1,1-Bis-brom-methyl-cyclobutan* (**21**)<sup>12</sup>. Anschließend wird 30 Stdn. auf 60° erwärmt (Endfarbe orange). Man saugt ab und kristallisiert aus wenig Wasser 5.70 g (43%) reines **22** vom Schmp. 188 bis 190°.

$C_{25}H_{26}P]Br$  (437.0) Ber. C 68.68 H 5.95 Gef. C 68.75 H 6.34

7) *2-Benzyliden-spiro[3.3]heptan* (**23**): 5.5 g **22** werden in absol. THF mit 1 Äquiv. *Butyllithium* in das Ylid übergeführt (30 Min. schütteln), darauf mit 1.34 g *Benzaldehyd* 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung analog 3) liefert 1.70 g (73%), Sdp.<sub>0.5</sub> 91°.

NMR: m  $\tau$  2.81 (5H), C=CH qui 3.94 ( $J = 2.2$  Hz) (1H),  $\text{>C-CH}_2\text{-C=}$  q 7.08 ( $J = 2.2$  Hz) (2H), q 7.20 ( $J = 2.2$  Hz) (2H),  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  m 8.08 (6H).

$C_{14}H_{16}$  (184.1) Ber. C 91.31 H 8.69 Gef. C 91.35 H 8.73

8) *2-Benzoyl-spiro[3.3]heptan* (**26**): Zur Suspension von 27.0 g *Aluminiumchlorid* in 100 ccm absol. *Benzol* gibt man unter Eiskühlung langsam 28.0 g *Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2)-chlorid* (**25**)<sup>13</sup> und rührt 30 Stdn. bei Raumtemperatur. Anschließend wird auf Eiswasser, das etwas Schwefelsäure enthält, gegossen. Aus der organischen Phase gewinnt man durch Destillation 17.0 g (48%). Sdp.<sub>0.4</sub> 104°.

IR (Film):  $\nu_{C=O}$  1672/cm.

NMR: m  $\tau$  2.3 und m 2.7 (5H), CO—CH qui 6.3 (1H),  $-\text{CH}_2\text{-}$  m 7.9 (10H).

$C_{14}H_{16}O$  (200.1) Ber. C 84.01 H 7.99 Gef. C 83.68 H 8.17

9) *2-Benzyl-spiro[3.3]heptan* (**24**)

a) 12.5 g *amalgamiertes Zink* und 10.0 g **26** erhitzt man mit einer Mischung von 6.5 ccm Wasser und 31 ccm *konz. Salzsäure* 6 Stdn. unter Rückfluß und gibt 2 mal nach je einer Stde. weitere 2 ccm *konz. Salzsäure* zu. Darauf wird mit *Benzol* ausgeschüttelt und wie üblich aufgearbeitet; Ausb. 7.0 g (84%), Sdp.<sub>0.4</sub> 77°.

NMR:  $\tau$  3.0 (5H), m 7.4–8.1 (13H).

Massenspektrum:  $M^+$  186.

$C_{14}H_{18}$  (186.1) Ber. C 90.33 H 9.67 Gef. C 90.33 H 9.81

b) 1.0 g **23** werden über  $\text{PtO}_2$  in 25 ccm absol. Methanol hydriert (*Wasserstoff*-Aufnahme 122 ccm). Anschließend wird das Methanol über eine kleine Kolonne abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert: 0.7 g (70%), Sdp.<sub>0.4</sub> 75–77°. Die Verbindung stimmt in allen spektralen Daten mit der nach a) dargestellten überein.

10) *Cyclopentyl-triphenyl-phosphoniumbromid* (**27**): Zu 60 mMol **9** in absol. THF ( $\text{NaNH}_2$ -Methode) tropft man bei 50–60° 6.48 g *1.4-Dibrom-butan* in 30 ccm absol. THF. Reaktionszeit 7 Stdn. bei 50–60°; Endfarbe rosa. Aus dem getrockneten Salzgemisch erhält man reines **27** durch Umkristallisieren aus wenig Wasser. Ausb. 10.8 g (88%). Schmp. 263°. Lit.<sup>21)</sup>: Schmp. 261–263°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{P]Br}$  (411.1) Ber. C 67.17 H 5.88 Gef. C 67.00 H 5.59

11) *Cyclopentanon und 1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2)* (**29**): In eine ätherische Lösung des Ylids aus 12.4 g **27** ( $\text{NaNH}_2$ -Methode) leitet man trockenen *Sauerstoff*, bis sie nur noch schwach gelb gefärbt ist. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand im rotierenden Kugelrohr destilliert (15 Torr, Badtemperatur bis 120°); die als Vorlage dienenden Kugeln werden mit flüssiger Luft gekühlt. Das Destillat setzt man mit *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* um und trennt durch Umkristallisieren aus Äthanol, in dem das Cyclopentanon-Derivat in der Wärme löslich und das von **29** unlöslich ist. Ausb. an *Cyclopentanon-2.4-dinitro-phenylhydrazon* 0.33 g (12%); Schmp. und Misch-Schmp. 140–142°. Das *29-2.4-Dinitro-phenylhydrazon* wird aus Eisessig umkristallisiert: 0.50 g (22%). Schmp. und Misch-Schmp. 221–223° (Zers.).

12) *3-Benzyliden-bicyclo[3.1.0]hexan* (**32**): Zu 50 mMol **9** in absol. THF ( $\text{NaNH}_2$ -Methode) tropft man bei 60° eine Lösung von 10.5 g *cis-1.2-Bis-p-toluolsulfonyloxymethyl-cyclopropan* (**30**)<sup>16)</sup>. Man rührt 24 Stdn. bei 60°, versetzt langsam mit 50 mMol *n-Butyllithium*-Lösung, gibt nach weiteren 15 Min. Rühren 2.7 g *Benzaldehyd* zu, rührt 30 Min. und kocht darauf 15 Min. unter Rückfluß. Anschließend destilliert man das THF ab, schüttelt den Rückstand mit Äther durch, filtriert vom Ungelösten und vertreibt den Äther. Zweimalige Fraktionierung des Rückstandes i. Vak. gibt 2.1 g (51%) **32**. Sdp.<sub>0.02</sub> 56–57°.

NMR:  $\text{H}_a$  q  $\tau$  10 (1H),  $\text{H}_b$  m 9.4 (1H),  $\text{H}_c$  m 8.6 (2H),  $\text{H}_d$  m 7.2 (4H),  $\text{H}_e$  (=CH) breites s 3.6, arom. Protonen m 2.7.

Massenspektrum:  $\text{M}^+$  170.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$  (170.2) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.39 H 8.17

13) *cis-2.3-Bis-hydroxymethyl-1.1-diphenyl-cyclopropan*: Zur Suspension von 2.2 g *Lithiumaluminiumhydrid* in 100 ccm absol. Äther tropft man 14 g *1.1-Diphenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid*<sup>31)</sup>, suspendiert in 50 ccm absol. Äther, so zu, daß der Äther mäßig siedet. Anschließend wird 1 Stde. gekocht und weitere 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Darauf versetzt man vorsichtig mit Wasser und dann mit 10proz. Schwefelsäure, trennt die organische Phase ab und wäscht die wäbr. Schicht mehrmals mit Äther (das Diol ist in Wasser löslich). Die vereinigten äther. Auszüge werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und getrocknet. Ausb. 6.8 g (50%). Schmp. 136–137° (aus Methanol).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (254.3) Ber. C 80.78 H 7.13 Gef. C 80.58 H 7.01

14) *cis-2.3-Bis-p-toluolsulfonyloxymethyl-1.1-diphenyl-cyclopropan* (**33**): Zur eisgekühlten Lösung von 5.0 g des vorstehenden *Diols* in 40 ccm Pyridin gibt man langsam 15.0 g *p-Toluolsulfochlorid*, wobei die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 0° ansteigen soll. Nach 12stdg. Rühren wird auf Eis gegossen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert, das ausgefallene *Bis-tosylat* abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert: 7.0 g (65%). Schmp. 117–119°.

$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{S}_2$  (566.7) Ber. C 65.69 H 5.34 Gef. C 64.81 H 4.99

<sup>31)</sup> J. van Alphen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **62**, 210 (1943).

15) *6,6-Diphenyl-3-benzyliden-bicyclo[3.1.0]hexan* (**34**): Analog **12**) werden 20 mMol **9** in absol. THF mit 5.7 g **33** 72 Stdn. bei 60° umgesetzt. Man gibt langsam 20 mMol *n-Butyllithium* zu, rührt 30 Min., fügt 2.1 g *Benzaldehyd* zu, rührt 1 Stde. und kocht 15 Min. unter Rückfluß. Nach Verreiben des THF wird mit Äther extrahiert, filtriert, der Äther vertrieben und mit kaltem Methanol versetzt. Das ungelöste **34** wird abgesaugt, in Chloroform gelöst und mit Methanol ausgefällt. Ausb. 2.0 g (62%). Schmp. 62–63°.

Massenspektrum:  $M^+$  322.

$C_{25}H_{22}$  (322.3) Ber. C 93.17 H 6.83 Gef. C 92.98 H 7.12

16) *3-Benzyliden-bicyclo[3.2.0]heptan* (**37**): Zu 60 mMol **9** in absol. THF ( $NaNH_2$ -Methode) tropft man bei 60° die Lösung von 11.8 g *cis-1.2-Bis-p-toluolsulfonyloxymethyl-cyclobutan* (**35**)<sup>18</sup> und rührt 18 Stdn. bei 60°. Zur roten Reaktionsmischung gibt man nun langsam 60 mMol *n-Butyllithium*-Lösung, rührt 30 Min., fügt 6.4 g *Benzaldehyd* zu und verfährt weiter wie in Versuch 12). Ausb. 3.6 g (65%) reines **37**, Sdp.<sub>13</sub> 135–137°.

NMR:  $m \tau$  2.71, C=CH verbreitertes s 3.45, Ringprotonen  $m$  7.1–8.2.

$C_{14}H_{16}$  (184.1) Ber. C 91.31 H 8.69 Gef. C 91.10 H 8.80

17) *8-Benzyliden-bicyclo[4.3.0]nonan* (**38**): Eine benzolische Lösung von 60 mMol **9** ( $NaNH_2$ -Methode) wird bei 70° 8 Stdn. mit 8.1 g *cis-1.2-Bis-brommethyl-cyclohexan* (**36**, Br statt OTos)<sup>19</sup> umgesetzt. Anschließend saugt man das Salzgemisch ab (Ausb. 77%) und überführt davon 19.0 g mit 46 mMol *n-Butyllithium* in THF in das Ylid-Gemisch, das mit 4.9 g *Benzaldehyd* versetzt und wie in Versuch 12) weiterbehandelt wird: Ausb. 1.5 g (31%) **38**, Sdp.<sub>0.5</sub> 105°.

NMR:  $m \tau$  2.9, C=CH qui 3.8 ( $J = 2.2$  Hz), breite Signale bei 7.64, 8.05 und 8.65.

$C_{16}H_{20}$  (212.2) Ber. C 90.59 H 9.42 Gef. C 90.20 H 9.49

18) *8-Benzyliden-bicyclo[4.3.0]nonen-(3)* (**40**): Analog Versuch 17) aus 60 mMol **9** und 8.0 g *cis-1.2-Bis-brommethyl-cyclohexen-(4)* (**39**)<sup>20</sup>; Reaktionstemp. 70°, Reaktionszeit 20 Stdn., 79% Salzgemisch. Aus 19.0 g Salzgemisch und 4.7 g *Benzaldehyd* wie in Versuch 17) 1.4 g (29%) **40**, Sdp.<sub>17</sub> 186°.

NMR:  $m \tau$  2.81, C=CH qui 3.67 ( $J = 2.2$  Hz), CH=CH t 4.4 ( $J = 2.1$  Hz), breite Signale bei 7.6 und 8.0.

$C_{16}H_{18}$  (210.2) Ber. C 91.43 H 8.56 Gef. C 91.28 H 8.60

19) *Cyclohexyl-triphenyl-phosphoniumbromid* (**42**): Zu 60 mMol **9** in absol. THF ( $NaNH_2$ -Methode) tropft man bei 50–60° eine Lösung von 6.9 g *1.5-Dibrom-pentan* (**41**, X=Br) in absol. THF. Reaktionszeit 7 Stdn. (Endfarbe gelb). Aus wenig Wasser Ausb. an reinem **42** 11.3 g (88%), Schmp. 267–269°, Lit.<sup>9)</sup>: Schmp. 255–259°.

$C_{24}H_{26}P]Br$  (425.4) Ber. C 67.78 H 6.16 Gef. C 67.66 H 6.10

20) *Benzyliden-cyclohexan* (**43**)

a) Aus 8.5 g **42** wird nach der  $NaNH_2$ -Methode eine Ylidlösung in absol. THF hergestellt und mit 2.2 g *Benzaldehyd* umgesetzt. Die Aufarbeitung analog Versuch 3) ergibt 2.3 g (67%) **43**. Sdp.<sub>16</sub> 127–129°. Lit.<sup>21)</sup>: Sdp.<sub>14</sub> 123°.

NMR:  $s \tau$  2.75 (5H), C=CH s 3.71 (1H),  $CH_2-C=$  breites Signal 7.7 (4H),  $CH_2-CH_2-CH_2$  breites Signal 8.45 (6H).

$C_{13}H_{16}$  (172.3) Ber. C 90.84 H 9.38 Gef. C 90.64 H 9.36

b) 40 mMol **9** in absol. THF ( $NaNH_2$ -Methode) setzt man analog Versuch 19) bei 50–60° mit 12.4 g des *Bis-tosylats von Pentandiol-(1.5)* (**41**, X=OTos) um; Reaktionszeit 10 Stdn. Das Salzgemisch wird abgesaugt, getrocknet, mit  $NaNH_2$  in das Ylid-Gemisch übergeführt und dieses mit 4.3 g *Benzaldehyd* umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wie unter a) läßt sich **43**

von Styrol durch fraktionierte Destillation trennen. Sdp.<sub>16</sub> 126–129°. Ausb. 3.0 g (89%). Die Verbindung ist in allen spektralen Daten identisch mit der unter a) dargestellten Substanz.

21) *Cyclohexanon* wird durch Autoxydation des Cyclohexyliden-triphenyl-phosphorans gewonnen, wie früher beschrieben<sup>9)</sup>. Ausb. an *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* 71%, Schmp. und Misch-Schmp. 159–161°.

22) *Triphenyl-[(tetrahydropyrynyl-(4))-phosphoniumbromid (46)*: Zu 60 mMol **9** in absol. THF (NaNH<sub>2</sub>-Methode) tropft man bei 60° langsam eine Lösung von 7.0 g *Bis-[2-brom-äthyl]-äther (44)*; Reaktionszeit 6 Stdn. Nach Absaugen des Salzgemisches erhält man aus wenig Wasser 11.8 g (93%) reines **46**. Schmp. 262–264°.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>OP]Br (427.3) Ber. C 64.64 H 5.66 Gef. C 64.71 H 6.02

23) *4-Benzyliden-tetrahydropyran (48)*: 8.6 g **46** werden nach der NaNH<sub>2</sub>-Methode in eine Ylidlösung in absol. THF übergeführt und mit 2.1 g *Benzaldehyd* 30 Min. gerührt und 15 Min. gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgekocht. Man filtriert, schüttelt die Ätherphase mit Hydrogensulfidlösung, trocknet und engt auf 5 ccm ein. Die konzentrierte Lösung wird auf eine Aluminiumoxid-Säule (neutral, Akt.-St. I) aufgetragen, die man mit Äther eluiert. Den Rückstand des Eluats destilliert man fraktioniert i. Vak., Ausb. 2.0 g (56%), Sdp.<sub>14</sub> 129–131°.

NMR: m τ 2.77, C=CH s 3.69, CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> m 6.34, CH<sub>2</sub>-C= m 7.65.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O (174.2) Ber. C 82.73 H 8.10 Gef. C 82.52 H 8.09

24) *4-Oxo-tetrahydropyran (50)*: In eine Ylidlösung aus 4.3 g **46** (NaNH<sub>2</sub>-Methode) in absol. THF leitet man trockenen *Sauerstoff* bis zur Gelbfärbung. Das Tetrahydrofuran destilliert man über eine kleine Kolonne ab und extrahiert den Rückstand mit Petroläther. Dessen Lösungsrückstand fällt man mit *2,4-Dinitro-phenylhydrazin*. Ausb. an *50-2,4-Dinitro-phenylhydrazon* 1.8 g (65%), aus Essigester Schmp. 180–181°. Lit.<sup>32)</sup>: Schmp. 186–188°.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (280.0) Ber. C 47.15 H 4.31 N 19.99 Gef. C 47.23 H 4.46 N 19.44

25) *Triphenyl-[(tetrahydrothiopyrynyl-(4))-phosphoniumbromid (47)*: Zu 60 mMol **9** in absol. Benzol tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 7.4 g *Bis-[2-brom-äthyl]-thioäther (45)*. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Salzgemisch abgesaugt (96%); aus wenig Wasser 4.8 g (36%) reines **47**, Schmp. 293–296°.

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>PS]Br (443.2) Ber. C 62.33 H 5.42 Gef. C 61.80 H 5.90

26) *4-Benzyliden-tetrahydrothiopyran (49)*: 4.4 g **47** werden in absol. THF mit 10 mMol *n-Butyllithium*-Lösung 1 Stde. geschüttelt. Dann gibt man 1.0 g *Benzaldehyd* zu, rührt 30 Min. und kocht 15 Min. Die Aufarbeitung analog Versuch 23) liefert 1.4 g (73%) **49**. Sdp.<sub>13</sub> 150°.

NMR: m τ 2.82 (5H), C=CH s 3.71 (1H), -CH<sub>2</sub>- s 7.39 (8H).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>S (190.2) Ber. C 75.79 H 7.36 Gef. C 75.48 H 7.63

27) *3-Benzyliden-9-oxa-bicyclo[3.3.1]nonan (52)*: Zu 40 mMol **9** in absol. THF (NaNH<sub>2</sub>-Methode) tropft man bei 60° 8.2 g *cis-2,6-Bis-p-toluolsulfonyloxymethyl-tetrahydropyran (51)*<sup>24)</sup> in absol. THF und rührt 15 Stdn. bei 60°. Die Suspension wird langsam mit 40 mMol *n-Butyllithium*-Lösung versetzt, 30 Min. gerührt und anschließend mit 4.3 g *Benzaldehyd* 30 Min. bei Raumtemp. gerührt und 15 Min. gekocht. Man destilliert THF ab, extrahiert mit Äther, filtriert, vertreibt den Äther, nimmt in wenig Benzol auf und trägt auf eine Aluminiumoxid-Säule auf (neutral, Akt.-St. I). Man eluiert zunächst mit Benzol, bis 20 ccm durchgelaufen sind, die das meiste Styrol enthalten. Die danach mit Äther eluierte Fraktion wird im rotierenden Kugelrohr bei 50°/0.01 Torr destilliert. Das Destillat wird nach kurzer Zeit kristallin: 1.6 g (35%), Schmp. 43–45°.

<sup>32)</sup> J. W. Baker, J. chem. Soc. [London] 1944, 296.

NMR:  $m \tau$  2.7, C=CH  $s$  3.72, CH—O—CH breites Signal 5.9,  $m$  7.25—8.72.

Massenspektrum:  $M^+$  214.

$C_{15}H_{18}O$  (214.2) Ber. C 84.12 H 8.40 Gef. C 83.94 H 8.60

28) *3-Benzyliden-bicyclo[3.1.1]heptan (3-Benzyliden-norpinan) (54)*: Zu 25 mMol **9** in absol. THF (NaNH<sub>2</sub>-Methode) tropft man unter Rühren bei 60° 5.3 g *cis-1.3-Bis-p-toluolsulfonyloxymethyl-cyclobutan (53)*<sup>26)</sup> in THF. Nach 30stdg. Rühren bei 60° wird das rote Reaktionsgemisch langsam mit 25 mMol *n-Butyllithium*-Lösung versetzt und noch 30 Min. gerührt. Dann rührt man mit 1.5 g *Benzaldehyd* weiter 30 Min. Aufarbeitung wie in Versuch 12) gibt 1.3 g (56%), Sdp.<sub>0.1</sub> 79—80°.

NMR:  $m \tau$  2.70 (5H), C=CH  $qui$  3.60 ( $J = 2.2$  Hz) (1H), Ringprotonen: breites  $s$  7.15 (4H),  $m$  7.85 (4H),  $m$  8.75 (2H).

Massenspektrum:  $M^+$  184.

$C_{14}H_{16}$  (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 90.97 H 8.61

29) *Cycloheptyl-triphenyl-phosphoniumbromid (55)*: Zu 60 mMol **9** in absol. Benzol (NaNH<sub>2</sub>-Methode) tropft man eine Lösung von 7.32 g *1.6-Dibrom-hexan*. Nach 12stdg. Rühren bei 60° wird abgesaugt. Reines Salz **55** erhält man aus wenig Wasser. Ausb. 7.50 g (56%), Schmp. 209—211°.

$C_{25}H_{28}P]Br$  (439.4) Ber. C 68.34 H 6.40 Gef. C 68.38 H 6.70

30) *Cycloheptanon*: Durch eine Ylidlösung aus 8.8 g **55** (Natriumamidmethode) in absol. THF leitet man trockenen *Sauerstoff* bis zur Gelbfärbung. Das THF wird über eine kleine Kolonne abdestilliert, der Rückstand mit Äther extrahiert, abfiltriert und der Äther abdestilliert. Ausb. 1.4 g (61%) mit Sdp.<sub>13</sub> 62—64°.

$C_7H_{12}O$  (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.63 H 10.80

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. und Misch-Schmp. 144—146°.

31) *1.9-Bis-triphenylphosphonio-nonan-dibromid (56)*: Eine Lösung von 28.6 g *1.9-Dibrom-nonan* und 57.6 g *Triphenylphosphin* in 200 ccm absol. Dimethylformamid wird 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Bis-phosphoniumsalz mit Äther gefällt. Es kann aus Methylenchlorid mit Essigester umgefällt werden. Ausb. 67.6 g (83%). Schmp. 221—223°.

$C_{45}H_{48}P]Br_2$  (810.1) Ber. C 66.72 H 5.92 Gef. C 66.71 H 5.94

32) *1.11-Diphenyl-undecadien-(1.10) (57)*

a) 16.2 g **56** werden in absol. THF mit 20 mMol *n-Butyllithium*-Lösung versetzt. Nach 2stdg. Schütteln gibt man 4.2 g *Benzaldehyd* zu und rührt 1 Stde. Anschließend wird das THF abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Nach Vertreiben des Äthers wird i. Vak. fraktioniert: 3.4 g (56%) **57**, Sdp.<sub>0.08</sub> 164°. — Massenspektrum:  $M^+$  304.

$C_{23}H_{28}$  (304.5) Ber. C 90.73 H 9.27 Gef. C 90.40 H 9.42

b) Zu 60 mMol **9** in absol. Toluol (NaNH<sub>2</sub>-Methode) gibt man 7.7 g *1.7-Dibrom-heptan* in 30 ccm Toluol. Nach 48stdg. Rühren bei 80° wird das ausgefallene Salz abgesaugt, Ausb. 21.5 g. Davon werden 8.1 g, wie in a) beschrieben, in das Ylid übergeführt und mit *Benzaldehyd* umgesetzt. Aufarbeitung wie unter a) ergibt 1.0 g (40%) **57**. Sdp.<sub>0.08</sub> 163—166°

Massenspektrum:  $M^+$  304. Das IR-Spektrum stimmt mit dem der unter a) dargestellten Substanz völlig überein.

33) *cis-1.4-Dicinnamyl-cyclohexan* (**60**): Zu 60 mMol **9** in absol. Benzol (NaNH<sub>2</sub>-Methode) tropft man bei 70° langsam 8.1 g *cis-1.4-Bis-brommethyl-cyclohexan* (**58**)<sup>28</sup>. Reaktionszeit 24 Stdn. bei 70° (Endfarbe rot). Man saugt ab (18.3 g) und stellt aus 17 g des Salzes mit der äquiv. Menge *n-Butyllithium* in absol. THF eine Ylidlösung her, die man mit 4.4 g *Benzaldehyd* umsetzt. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. und 15 Min. Kochen wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgezogen, filtriert und eingengt. Anschließend wird an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St. II) chromatographiert. Eluieren mit Äther, Eindampfen und Fraktionieren i. Vak. ergibt 2.5 g (38%) **60**, Sdp.<sub>0,1</sub> 168°.

Massenspektrum: M<sup>+</sup> 316.

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub> (316.5) Ber. C 91.10 H 8.91 Gef. C 90.81 H 8.80

[425/68]