

Die Verbindungen (3) und (5) sind als mögliche Vorläufer von 1,8-Dehydronaphthalin von Interesse [3]. Die Pyrolyse von (5) bei 240°C unter Stickstoff ergab neben unreinen Carbonyl-Verbindungen [4] bis zu 0,4 % Perylen, das dünn-schichtchromatographisch und UV-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Es ist offen, ob letzteres über 1,8-Dehydro-naphthalin entstanden ist, das kürzlich als Zwischenstufe bei der Oxydation von 1-Aminonaphtho[1,8-*d*]triazin wahrscheinlich gemacht wurde [3]. Wir haben unabhängig diese Reaktion untersucht und konnten Perylen in vergleichbaren Mengen nachweisen.

Eingegangen am 6. Juli 1965 [Z 15]

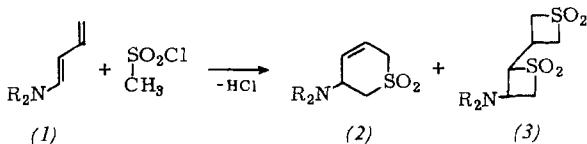
- [1] A. Reiszert, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 858 (1922).
  - [2] G. Wittig u. R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2718 (1962).
  - [3] C. W. Rees u. R. C. Storr, Chem. Commun. 1965, 193.
  - [4] Vgl. D. C. Dittmer u. N. Takashina, Tetrahedron Letters 1964, 3809.

## Bildung cyclischer Sulfone aus Dienaminen und Methansulfonylchlorid

Von Priv.-Doz. Dr. G. Opitz und  
cand. chem. F. Schweinsberg

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Bei der Einwirkung (2 Std. bei 15 °C) von Methansulfonylchlorid auf 1-Dialkylamino-1,3-butadiene (1) in Gegenwart von 3 Mol Triäthylamin entstehen nebeneinander die 5-Dialkylamino-1-thiacyclohex-3-en-1,1-dioxyde (2) und die 3-Dialkylamino-2,3'-bithietan-1,1,1',1'-tetroxyde (3). Sie lassen sich aus den dunkelbraunen Reaktionsgemischen durch fraktionierte Kristallisation (Lösungsmittel Benzol) bzw. Säulenchromatographie (Adsorbens:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Lösungsmittel: Aceton) isolieren. Die Abwesenheit einer Enamin-Gruppierung in (2) und (3) folgt aus der Stabilität gegen wäßrige Säuren und überschüssiges Methansulfonylchlorid/Triäthylamin. Damit scheidet zugleich das Monoaddukt als Vorstufe des Diaddukts (3) aus.



R <sub>2</sub> N	Ausb. [%]		Fp [°C]	
	(2)	(3)	(2)	(3)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	18	60	80–82	139–141
Piperidino	10	48	113–115	149–151
Morpholino	7	20	157–158	181–182

Die Monosulfone (2) absorbieren bei 1120, 1270, 1315 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>) und bei 700, 1650 cm<sup>-1</sup> (HC=CH cis). Die NMR-Spektren zeigen Signale für zwei olefinische Protonen ( $\tau = 4,1-4,3$ ), ein dem N benachbartes Ringproton ( $\tau = 5,9-6,2$ ) und vier der SO<sub>2</sub>-Gruppe benachbarte Protonen ( $\tau = 6,2$  bis 6,5 und 6,8–6,9). Nach Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub>(Pd) lässt sich keine olefinische Doppelbindung mehr nachweisen. Die Disulfone (3) enthalten nach den chemischen und spektroskopischen Befunden keine C-C-Doppelbindung.

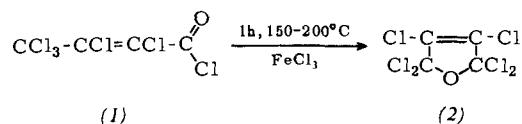
Wir deuten die Bildung der Monosulfone (**2**) als 1,4-Cycloaddition des Dienamins (**1**) an in situ entstandenes Sulfen ( $\text{CH}_2=\text{SO}_2$ ), die Bildung der Disulfone (**3**) als 3,4-Cycloaddition mit folgender 1,2-Cycloaddition.

## Synthese von Hexachlordinhydrofuran

Von Dr. G. Maaß

Chemische Werke Hüls AG, Marl

Hexachlordihydrofuran (2) war bisher nur umständlich durch Chlorierung von Furan zu erhalten [1]. Es wurde gefunden, daß sich das durch Äthoxylierung von Hexachlorbutadien und anschließende Chlorierung leicht zugängliche Perchlorcrotonylchlorid (1) [2] beim Erhitzen in Gegenwart von katalytischen Mengen (0,01–1,0 %) Eisen(III)-chlorid oder Aluminiumchlorid glatt in (2) umlagert.



Der Umsatz nach 1 Stunde bei 175 °C liegt je nach Katalysator [3] zwischen 85 und 95 % bei annähernd quantitativer Ausbeute. Die Reaktion kann IR-spektroskopisch verfolgt werden (charakteristische Absorptionsbanden für (1): 8,93  $\mu$ , für (2): 8,30  $\mu$ ). Das Produkt (2) wird durch Destillation ( $K_p = 209-213$  °C/760 Torr) vom Reaktionsgemisch abgetrennt und durch fraktionierte Kristallisation bis -20 °C und Umfällen aus methanolischer Lösung mit Wasser gereinigt;  $F_p = 38-39$  °C.

Eingegangen am 9. Juli 1965 [Z 20]

- [1] DBP 921 385 (6. Mai 1954), BASF, Erf. *H. Krzikalla, K. Merkel* u. *H. Linge*; Chem. Zbl. 126, 4459 (1955); U.S.-Pat. 2 430 667 (12. Mai 1945), DuPont, Erf. *O. W. Cass* u. *H. B. Copelin*; Chem. Abstr. 42, 2284c (1948).

[2] *A. Roedig* u. *P. Bernemann*, Liebigs Ann. Chem. 600, 9 (1956).

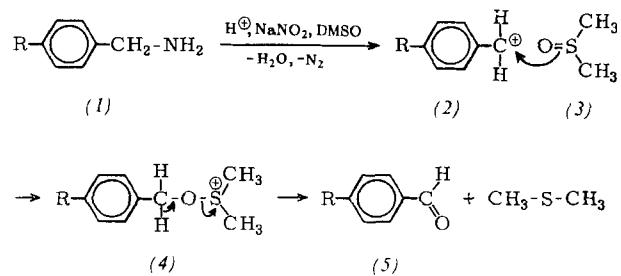
[3] Außer  $\text{FeCl}_3$  lassen sich  $\text{AlCl}_3$  und Fe-Acetat verwenden.

## Synthese von Benzaldehyden durch Diazotierung von Benzylaminen in Dimethylsulfoxid

Von Dr. K. H. Scheit und Dr. W. Kampe

**Chemische Abteilung der Medizinischen Forschungsanstalt  
der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen**

Bei der Diazotierung von Benzylaminen (1) in Dimethylsulfoxid (3) unter Ausschluß von Wasser sollte durch Reaktion der bei der Stickstoff-Abspaltung entstehenden Carbenium-Ionen (2) mit Dimethylsulfoxid das Zwischenprodukt (4) und daraus der entsprechende Aldehyd gebildet werden. Tatsächlich gelang es bei der Umsetzung von Benzylaminen mit Natriumnitrit und Trifluoressigsäure (Molverhältnis 1:2:3) in Dimethylsulfoxid nach 20 Std. bei 100 °C, Benzaldehyde (5) in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone in guten Ausbeuten zu isolieren ( $R = H$ , 82 %;  $R = CH_3$ , 60 %;  $R = OCH_3$ , 65 %). Die Verwendung von iso-Anilinnitrit an Stelle von Natriumnitrit führte zu niedrigeren Ausbeuten.



Eingegangen am 9. Juli 1965 [Z 21]