

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-Dehydronaphthalin entstanden ist, das kürzlich als Zwischenstufe bei der Oxydation von 1-Aminonaphtho[1.8-de]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.

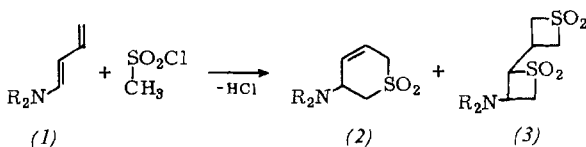
[4] Vgl. D. C. Dittmer u. N. Takashina, Tetrahedron Letters 1964, 3809.

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'-tetroxyde (3). Sie lassen sich aus den dunkelbraunen Reaktionsgemischen durch fraktionierte Kristallisation (Lösungsmittel Benzol) bzw. Säulenchromatographie (Adsorbens: Al₂O₃, 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 ₂ N	Ausb. [%]		Fp [°C]	
	(2)	(3)	(2)	(3)
(C ₂ H ₅) ₂ 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⁻¹ (SO₂) und bei 700, 1650 cm⁻¹ (HC=CH cis). Die NMR-Spektren zeigen Signale für zwei olefinische Protonen (τ = 4,1–4,3), ein dem N benachbartes Ringproton (τ = 5,9–6,2) und vier der SO₂-Gruppe benachbarte Protonen (τ = 6,2 bis 6,5 und 6,8–6,9). Nach Aufnahme von 1 Mol H₂(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 (CH₂=SO₂), die Bildung der Disulfone (3) als 3.4-Cycloaddition mit folgender 1.2-Cycloaddition.

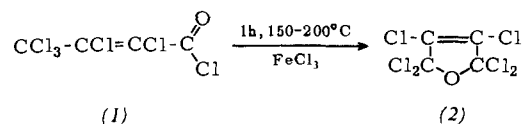
Eingegangen am 7. Juli 1965 [Z 19]

Synthese von Hexachlordihydrofuran

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 μ, für (2): 8,30 μ). 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; Fp = 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. 2430667 (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).

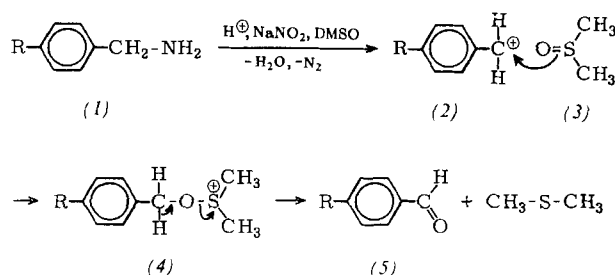
[3] Außer FeCl₃ lassen sich AlCl₃ und Fe-Acetat verwenden.

Synthese von Benzaldehyden durch Diazotierung von Benzylaminen in Dimethylsulfoxyd

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 Dimethylsulfoxyd (3) unter Ausschluß von Wasser sollte durch Reaktion der bei der Stickstoff-Abspaltung entstehenden Carbonium-Ionen (2) mit Dimethylsulfoxyd 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 Dimethylsulfoxyd nach 20 Std. bei 100 °C, Benzaldehyde (5) in Form ihrer 2.4-Dinitrophenylhydrazone in guten Ausbeuten zu isolieren (R = H, 82 %; R = CH₃, 60 %; R = OCH₃, 65 %). Die Verwendung von iso-Amlylnitrit an Stelle von Natriumnitrit führte zu niedrigeren Ausbeuten.



Eingegangen am 9. Juli 1965 [Z 21]