

Wie das Fehlen von Spiro[2.4]hept-4-en und Spiro[2.5]oct-4-en (7) unter den Reaktionsprodukten von (1) bzw. (4)<sup>[6]</sup> zeigt, wird die Cyclopropylcarben-Umlagerung gegenüber der Wasserstoff-Verschiebung<sup>[7]</sup> bevorzugt. Spiro-olefine wurden als Hauptprodukte aus Spiro[m,n]keton-tosylhydrazonen mit m,n ≥ 3 erhalten<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 18. April 1966 [Z 215]

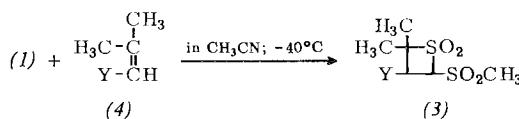
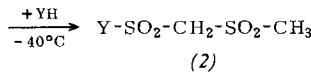
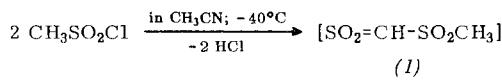
- [1] L. Friedmann u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 82, 1002 (1960); J. A. Smith, H. Shechter, J. Bayless u. L. Friedman, ibid. 87, 659 (1965); P. K. Freeman u. D. G. Kuper, J. org. Chemistry 30, 1047 (1965); J. W. Wilt, J. M. Kosturik u. R. C. Orlowski, ibid. 30, 1052 (1965); W. Kirmse u. K. H. Pook, Chem. Ber. 98, 4022 (1965).
- [2] R. Mayer u. H. J. Schubert, Chem. Ber. 91, 768 (1958); D. E. Applequist u. J. A. Landgrebe, J. Amer. chem. Soc. 86, 1543 (1964).
- [3] A. T. Blomquist, J. Wolinsky, Y. A. Meinwald u. D. T. Longone, J. Amer. chem. Soc. 78, 6057 (1956).
- [4] Herrn Dr. B. Schrader, Dortmund, danken wir für die Aufnahme des Raman-Spektrums.
- [5] M. Hanack u. H. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 686, 8 (1965).
- [5a] M. Hanack, Angew. Chem. 77, 624 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 603 (1965); M. Hanack, persönliche Mitteilung.
- [6] Mit Hilfe authentischer Präparate stellten wir fest, daß nach der katalytischen Hydrierung kein Spiro[2.4]heptan bzw. Spiro[2.5]octan vorlag.
- [7] Wasserstoff-Verschiebung unter Bildung von Olefinen ist eine Hauptreaktion von Alkyl- und Dialkylcarbenen; vgl. W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1964, Kap. 3.
- [8] A. P. Krapcho u. R. Donn, J. org. Chemistry 30, 641 (1965).

## Über ein bei -40 °C haltbares Sulfen

Von Prof. Dr. G. Opitz, Dr. M. Kleemann,  
cand. chem. D. Bücher, Dipl.-Chem. G. Walz  
und cand. chem. K. Rieth

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Versetzt man die Lösung von 0,15 Mol Triäthylamin in 150 ml Acetonitril bei -40 °C innerhalb von 30 min mit 0,10 Mol Methansulfonsäurechlorid, so fällt reines Triäthylaminhydrochlorid (nach 60 min zu 99 %) aus. Aus dem farblosen Filtrat erhält man nach 15 min bei -40 °C mit Dimethylamin, Pyrrolidin, Anilin oder p-Nitrophenol die Methansulfonylmethansulfonsäure-Derivate (2). Das NMR-Spektrum von (2d) in Perdeuteroaceton: 2 H (ortho zu NO<sub>2</sub>) als Dublett (J = 4,5 Hz) bei 1,6 τ, 2 H (meta zu NO<sub>2</sub>) als Dublett



	Y	Fp I [°C]	Ausb. [%]
(2a)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	113–114	60
(2b)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	176	62
(2c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH	155–156	63
(2d)	p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O	123–124	61
(3a)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	114–116	61
(3b)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N	138–139	63 [a]

[a] Ausb. 35 % mit Methansulfonsäureanhydrid anstelle von Methansulfonsäurechlorid.

(J = 4,5 Hz) bei 2,3 τ, 2 H (CH<sub>2</sub>) als Singulett bei 4,5 τ und 3 H (CH<sub>3</sub>) als Singulett bei 6,7 τ. Mit YH = p-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OD entsteht p-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-SO<sub>2</sub>-CHD-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, welches mit H<sub>2</sub>O raschen D–H-Austausch erfährt. Danach scheidet für das Eliminierungsprodukt (1) eine diketenanaloge Disulfenstruktur mit zwei Methylengruppen aus.

Für das Vorliegen des Methansulfonyl-sulfens (1) sprechen die glatt verlaufenden 1,2-1',2'-Cycloadditionen an Enamine (4) zu (3). Ferner spricht für (1), daß die Produkte (2) und (3) auch bei der Umsetzung von Methansulfonylmethansulfonsäurechlorid<sup>[11]</sup>/Triäthylamin mit YH bzw. einem Enamin in Tetrahydrofuran bei 20 °C entstehen.

Das H-NMR-Spektrum von (3a) in CDCl<sub>3</sub> zeigt Signale bei 4,6 (d, J = 8 Hz, SO<sub>2</sub>CHSO<sub>2</sub>), 6,6 (d, J = 8 Hz, NCH), 6,7 (s, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7,6 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und 8,35 τ (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) im Intensitätsverhältnis 1:1:3:6:6. Die Doublets der Ringprotonen von (3b) erscheinen in Aceton bei 4,3 und 6,6 τ, in Pyridin verschiebt sich das erstere Signal nach 3,3 τ; ähnliche Verschiebungen nach tieferem Feld haben wir bei anderen 1,3-Disulfonen beobachtet. Aus (3a) erhält man durch Quaternierung mit Methyljodid und Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Isopropyl-methansulfonylmethyl-sulfon (Fp = 101–102 °C).

Durch Abfangen mit N-Isobut-1-enyl-pyrrolidin zeigte sich, daß (1) in Acetonitril bei -40 °C tagelang haltbar ist (nach 90 Std. bei -38 °C 52-proz. Ausb. an (3b)), sich aber beim Erwärmen ab etwa -30 °C unter Rotbraunfärbung zersetzt. Bei der Gefriertrocknung verbleibt als farbloses Pulver ein Additionsprodukt aus Triäthylamin und (1), dessen Konstitutionsaufklärung im Gange ist.

Eingegangen am 26. April 1966 [Z 208]

- [1] G. Opitz u. G. Walz, unveröffentlicht.

## trans,trans- und cis,cis-1,6-Cyclodecadien aus cis,trans-1,5-Cyclodecadien

Von Dr. P. Heimbach

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

1,3-Cyclooctadien entsteht aus 1,5-Cyclooctadien mit Fe(CO)<sub>5</sub> bei 7-stdg. Erhitzen auf 115 °C<sup>[1]</sup>. Unter gleichen Bedingungen bildet sich aus cis,trans-1,5-Cyclodecadien (1)<sup>[2]</sup> praktisch ausschließlich cis-1,2-Divinylcyclohexan (2). Diese Valenzisomerisierung<sup>[3]</sup> verläuft wesentlich schneller als die Isomerisierung der Doppelbindungen in (1).

Bei zusätzlicher UV-Bestrahlung ist Fe(CO)<sub>5</sub> bereits bei 20–50 °C als Isomerisierungskatalysator wirksam<sup>[4]</sup>. Wir haben daher eine Lösung von 3 ml Fe(CO)<sub>5</sub> in 400 g (1) bei etwa 60 °C mit einer Hg-Niederdrucktauchlampe (Firma Gräntzel, Karlsruhe) bestrahlt. Dabei bilden sich ohne Valenzisomerisierung cis,cis-1,6-Cyclodecadien (3) und trans,trans-1,6-Cyclodecadien (4).

Reaktionszeit [Std.]	Umsatz [a] von (1) [%]	Ausbeuten [%] [a]		
		(3)	(4)	andere Olefine
0,5	21,4	84	16	—
1	36,3	84	16	—
4	65,7	85,9	13,8	0,3 %
21	86,5	90,3	9,4	0,3 % [b]
48	90,4	92,0	7,5	0,4 % [b]

[a] Umsätze und Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt (50 m V<sub>2</sub>A-Kapillarsäule, Siliconöl DC 200, 120 °C, 1 atm Argon, Retentionszeit für (3): 12,3 min, für (4): 13,4 min).

[b] Zwei Verbindungen im Mengenverhältnis 1:1.

(3): Kp = 67 °C/11 Torr; Fp = 28–28,5 °C aus Äthanol (Lit.: 21–22,8 °C<sup>[5]</sup>, 22 °C<sup>[6]</sup>); n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4964 (Lit.: n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4972<sup>[5]</sup>); IR-Banden der cis-Doppelbindungen bei 707 cm<sup>-1</sup> (s) und 1655 cm<sup>-1</sup> (m).

(4):  $K_p = 65^\circ\text{C}/11 \text{ Torr}$ ;  $n_D^{29} = 1,4917$ ; IR-Banden der trans-Doppelbindungen bei  $952$  und  $977 \text{ cm}^{-1}$  (s) und  $1667 \text{ cm}^{-1}$  (m).

Die 1,6-Stellung der Doppelbindungen in (3) und (4) wurde durch Ozonolyse und Oxidation des Ozonids zu Glutarsäure bewiesen. Das Verhältnis (3):(4) beträgt nach einer Stunde Reaktionszeit 5:1 und nach 48 Stunden 12:1, d.h. neben der Doppelbindungsverschiebung läuft eine Isomerisierung von (4) zu (3) ab. Ein cis,trans-1,6-Cyclodecadien als Zwischenprodukt der Umwandlung von (4) in (3) oder von (1) in (3) oder (4) kann – wenn überhaupt – nur in Konzentrationen von ca. 0,3% im Reaktionsgemisch vorhanden sein. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu Untersuchungen von Dale et al.<sup>[6]</sup>, die im cis,trans-Gleichgewicht der 1,6-Cyclodecadiene (7-stündige Bestrahlung des cis,cis-Isomeren in Gegenwart von Diphenyldisulfid bei  $75^\circ\text{C}$ ) 8,0% cis,trans-1,6-Cyclodecadien nachgewiesen haben.

Die Isomerisierung von (1) → (3) gelingt auch durch Reduktion von 1 g eines Metallacetylacetons der VIII. Nebengruppe in 10 g (1) mit  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (1 Mol/Äquivalent Metallacetylacetat) und 24-stündigem Erwärmen auf ca.  $60^\circ\text{C}$ .

Acetylacetat	Umsatz von (1) [%]	Ausbeute an (3) [%]
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	61	98
$\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	90	98
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	84	79
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	73	76

Auch bei der partiellen Hydrierung von (1) zu Cyclodecen (neben cis-Cyclodecen bilden sich maximal 3% trans-Cyclodecen) wurde eine Isomerisierung von (1) zu (3) beobachtet. Mit  $\text{Pd/BaSO}_4$  als Katalysator ließen sich nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff 65% Cyclodecen und 19% Cyclodecan neben 16% des schwer hydrierbaren (3) nachweisen. Versuche zur Isomerisierung von (1) mit verschiedenen Hydrierungskatalysatoren in Gegenwart katalytischer Mengen Wasserstoff führten nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen.

Eingegangen am 21. April 1966 [Z 210]

- [1] J. E. Arnet u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 83, 2954 (1961).
- [2] G. Wilke u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 113 (1963).
- [3] P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 859 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 702 (1964).
- [4] F. Asinger, B. Fell u. K. Schrage, Chem. Ber. 98, 372 (1965).
- [5] D. J. Cram u. N. L. Allinger, J. Amer. chem. Soc. 78, 2518 (1956).
- [6] J. Dale u. C. Moussebois, J. chem. Soc. (London) 1966, C 264, erhielten (3) aus (1) mit 95% Ausbeute nach W. O. Haag und H. Pines, J. Amer. chem. Soc. 82, 387 (1960).

## Hammett-Konstanten phosphorhaltiger Substituenten<sup>[1]</sup>

Von Dr. G. P. Schiemenz

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Wir hatten früher aus den Halbneutralisationspotentialen (HNP) para-P-substituierter Dimethylaniline  $\sigma'$ -Konstanten<sup>[2]</sup> der  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})-$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)-\text{P}^{\oplus}$ -Gruppe berechnet<sup>[3,4]</sup>. Aus den  $pK_a'$ -Werten der entsprechend para-P-substituierten Benzoesäuren konnten wir jedoch mangels einer zuverlässigen Umrechnungsgleichung nur ungefähre  $\sigma$ -Werte bestimmen<sup>[5]</sup>.

Die unter den gleichen Bedingungen (67-proz. wäßr.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 0,02N NaOH) erhaltenen  $pK_a'$ -Werte von acht Vergleichsverbindungen (siehe Tab.) lieferten mit bekannten Substi-

tuentenkonstanten<sup>[2]</sup> nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Gleichung (a), die mit den Streumaßen  $r = 0,996$  und  $s = 0,058$  bei einer Reaktionskonstanten  $\rho = 1,278$  eine „ausgezeichnete“<sup>[2]</sup> Hammett-Gleichung ist. Mit ihr ergeben sich die in der Tabelle zusammengestellten  $\sigma$ -Werte phosphorhaltiger Gruppen.

$$pK_a' = -1,278 \cdot \sigma + 5,27 \quad (\text{a})$$

$$\tilde{\nu} = 18,385 \cdot \sigma + 1621,12 \quad (\text{b})$$

Eine weitere Bestimmungsmethode für  $\sigma$  beruht darauf, daß die IR-Frequenz der Amid-I-Bande p-substituierter N,N-Dimethylbenzamide linear von den Hammett-Konstanten der p-Substituenten abhängt. Die in KBr bei sieben Vergleichsverbindungen gemessenen Wellenzahlen führen zu der mit  $r = 0,965$  „befriedigenden“<sup>[2]</sup> Gleichung (b); von den drei mit ihr errechneten  $\sigma$ -Werten phosphorhaltiger Substituenten (siehe Tab.) stimmen die der p-Diphenylphosphino- und -phosphinyl-Gruppe gut mit den aus den  $pK_a'$ -Werten der Säuren ermittelten Konstanten überein.

Der Phosphor verhält sich stets als Elektronenacceptor, und zwar in der Abstufung Phosphonium- > Phosphinyl- ≈ Thiophosphinyl- > Phosphen-Phosphor. Bei  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$  ist  $\sigma_{\text{para}}$  nur geringfügig größer als die aus der alkalischen Spaltung von in-Diphenylphosphinylbenzyl-trimethylsilan

X	$p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ $pK_a'$	$\sigma$ [a]	$p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ $\tilde{\nu}$ (Amid I) [cm $^{-1}$ ]	$\sigma$ [a]
$\text{NH}_2$	6,09	-0,660	—	-0,660
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	—	-0,600	≈ 1610	-0,600
$\text{OH}$	5,74	-0,357	—	-0,357
$\text{CH}_3$	5,50	-0,170	1618	-0,170
H	5,34	0,0	1624	0,0
Cl	4,97	+0,227	1625	+0,227
Br	4,91	+0,232	1621	+0,232
CN	4,33	+0,628	1632	+0,628
$\text{NO}_2$	4,35	+0,778	1637	+0,778
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$	5,03	+0,19	1625	+0,21
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})$	4,64	+0,49	1637	+0,86
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$	4,53	+0,50	1632	+0,59
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{P}^{\oplus}$	3,98	+1,61	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{P}-\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{P}^{\oplus}$	3,85	+1,10	—	—
$\text{O}=\text{P}$ [b]	4,69	+0,48	—	—

[a] Für phosphorfreie Substituenten sind die  $\sigma$ -Werte der Literatur entnommen [2].

[b] Im  $(\text{p-HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$ .

abgeleitete Konstante  $\sigma_{\text{meta}} = +0,485$ <sup>[6]</sup>; eine 3d-Orbital-Beteiligung scheint also in diesem Fall keine wesentliche Rolle zu spielen. Dagegen spricht der Befund  $\sigma_{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}} < \sigma_{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})}$  – wie im Phosphen  $\text{p}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <sup>[3]</sup> – für eine gewisse 3p-Orbital-Beteiligung des Phosphen-Phosphors.

Eingegangen am 21. April 1966 [Z 207]

[1] Aromatische Phosphine mit Substituenten 2. Ordnung. IV. Mitteil.; III. Mitteil.: G. P. Schiemenz u. J. Thobe, Chem. Ber., im Druck.

[2] H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

[3] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 78, 145 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 129 (1966).

[4] Durch Hinzunahme weiterer Bestimmungspunkte  $[\text{p-X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2, X = \text{H}: \text{HNP} = -608 \text{ mV}, \sigma = 0; X = \text{NO}: \text{HNP} = -595 \text{ mV}, \sigma = +0,123; X = \text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2: \text{HNP} = -481 \text{ mV}, \sigma = +0,965 (R. W. Bott, C. Eaborn u. B. M. Rushton, J. organomet. Chemistry 3, 443 (1965)] lautet die beste Gleichung ( $r = 0,971$ , „befriedigend“ [2]) zur Umrechnung der früher angegebenen HNP-Werte jetzt:  $\sigma' = 6,571 \cdot 10^{-3} \text{ HNP} + 4,095$ .$

[5] Berechnet mit der für alkoholisches Medium zu kleinen [2] Reaktionskonstante  $\rho \equiv 1,000$  und dem Meßwert  $pK_a'(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 5,34$  als  $-\log K_0$ .

[6] R. W. Bott, B. F. Dowden u. C. Eaborn, J. chem. Soc. (London) 1965, 4994.