

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)^[6] zeigt, wird die Cyclopropylcarben-Umlagerung gegenüber der Wasserstoff-Verschiebung^[7] bevorzugt. Spiro-olefine wurden als Hauptprodukte aus Spiro[m,n]keton-tosylhydrazonen mit $m,n \geq 3$ erhalten^[8].

eingegangen am 18. April 1966 [Z 215]

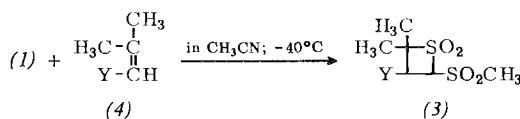
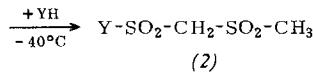
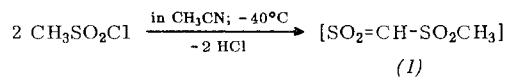
- [1] L. Friedmann u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 82, 1002 (1960); J. A. Smith, H. Shechter, J. Bayless u. L. Friedman, ibid. 87, 659 (1965); P. K. Freeman u. D. G. Kuper, J. org. Chemistry 30, 1047 (1965); J. W. Wilt, J. M. Kosturik u. R. C. Orlowski, ibid. 30, 1052 (1965); W. Kirmse u. K. H. Pook, 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_2) als Dublett ($J = 4,5$ Hz) bei $1,6\tau$, 2 H (meta zu NO_2) als Dublett



	Y	Fp I [°C]	Ausb. [%]
(2a)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	113–114	60
(2b)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	176	62
(2c)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	155–156	63
(2d)	$\text{p-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$	123–124	61
(3a)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	114–116	61
(3b)	$(\text{CH}_2)_4\text{N}$	138–139	63 [a]

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

($J = 4,5$ Hz) bei $2,3\tau$, 2 H (CH_2) als Singulett bei $4,5\tau$ und 3 H (CH_3) als Singulett bei $6,7\tau$. Mit $\text{YH} = \text{p-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OD}$ entsteht $\text{p-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{SO}_2-\text{CHD}-\text{SO}_2\text{CH}_3$, welches mit H_2O 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^[11]/Triäthylamin mit YH bzw. einem Enamin in Tetrahydrofuran bei 20°C entstehen.

Das H–NMR-Spektrum von (3a) in CDCl_3 zeigt Signale bei 4,6 (d, $J = 8$ Hz, SO_2CHSO_2), 6,6 (d, $J = 8$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6,7 (s, SO_2CH_3), 7,6 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) und 8,35 τ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) im Intensitätsverhältnis 1:1:3:6:6. Die Doublets der Ringprotonen von (3b) erscheinen in Aceton bei 4,3 und $6,6\tau$, in Pyridin verschiebt sich das erstere Signal nach $3,3\tau$; 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 ($\text{Fp} = 101–102^{\circ}\text{C}$).

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 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 7-stdg. Erhitzen auf 115°C ^[1]. Unter gleichen Bedingungen bildet sich aus cis,trans-1,5-Cyclodecadien (1)^[2] praktisch ausschließlich cis-1,2-Divinylcyclohexan (2). Diese Valenzisomerisierung^[3] verläuft wesentlich schneller als die Isomerisierung der Doppelbindungen in (1).

Bei zusätzlicher UV-Bestrahlung ist $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bereits bei 20–50 °C als Isomerisierungskatalysator wirksam^[4]. Wir haben daher eine Lösung von 3 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 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 V₂A-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): $\text{Kp} = 67^{\circ}\text{C}/11$ Torr; $\text{Fp} = 28–28,5^{\circ}\text{C}$ aus Äthanol (Lit.: 21–22,8 °C^[5], 22 °C^[6]); $n_D^{20} = 1,4964$ (Lit.: $n_D^{25} = 1,4972$ ^[5]); IR-Banden der cis-Doppelbindungen bei 707cm^{-1} (s) und 1655cm^{-1} (m).