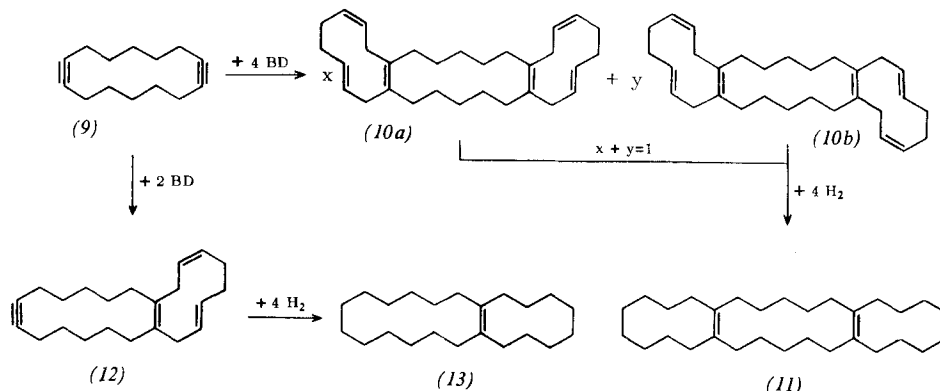


1,4,7-cyclodecatrien (1) umsetzen. Analoge Reaktionen, wie wir sie für das 4,5-Dimethyl-*cis,cis,trans*-1,4,7-cyclodecatrien beschrieben haben<sup>[3]</sup>, führen von (1) und verwandten Verbindungen aus in guten Ausbeuten zu großen Ringen. Von den Verbindungen (1) bis (8) war bisher nur die Verbindung (4) bekannt.

Nach Umsetzung von Cyclotetradeca-1,8-diin (9) mit Butadien konnten ein bicyclischer Kohlenwasserstoff (12) und die tricyclischen Kohlenwasserstoffe (10a) und (10b) isoliert werden.



BD = 1,3-Butadien.

	Fp [°C]	Ausb. [%]
(10a) + (10b)	160–164 [a]	40 [b]
(11)	200	90
(12)	98–101 [a]	55 [b]
(13)	84–85	95

[a] Abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit.

[b] Bezogen auf umgesetztes Cyclotetradeca-1,8-diin. 45 % des Cyclotetradecadiins wurden umgesetzt.

Die IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektren der Verbindungen stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Die Banden der tetrasubstituierten Doppelbindungen liegen im Ramanspektrum zum Teil bei ungewöhnlich großen Wellenlängen, z. B. für (1) bei 1633 cm<sup>-1</sup>, für (2) bei 1631 cm<sup>-1</sup>, für (11) bei 1640 cm<sup>-1</sup> und für (13) bei 1640 cm<sup>-1</sup>.

Eingegangen am 24. August 1966 [Z 315b]

[\*] Auszugsweise vorgetragen von P. Heimbach auf der Nordwestdeutschen Chemiezententagung in Clausthal-Zellerfeld am 12. Juni 1965.

[1] G. Wilke u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963), dort S. 19; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963), dort S. 114.

[2] J. Dale, H. Hubert u. G. S. D. King, J. chem. Soc. (London) 1963, 73.

[3] P. Heimbach, Angew. Chem. 78, 983 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Novemberheft (1966).

[4] F. Sondheimer, Y. Amiel u. R. Wolovsky, J. Amer. chem. Soc. 81, 4600 (1959).

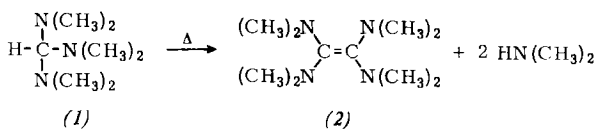
## Eine neue Synthese von Tetra-(dimethylamino)-äthylen

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger und cand. chem. H. J. Bredereck

Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Stuttgart

Trisdimethylaminomethan (1) konnten wir aus Tetramethylformamidiniumsalzen mit Alkalimetalldimethylamiden darstellen<sup>[1]</sup>. Wir haben nun gefunden, daß (1) leicht Dimethylamin abspaltet, wenn man es unter Stickstoff 2 Std. unter

Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht mit 80 % Ausbeute Tetra-(dimethylamino)-äthylen (2), das man durch Destillation reinigt.



Die Verbindung (2) wurde erstmals von Pruett et al. aus Tri-fluorchloräthylen mit Dimethylamin synthetisiert (Ausbeute

54 %) [2]. Sie entsteht auch bei der thermischen Zersetzung von Aminalestern<sup>[3]</sup>. Die für dieses Verfahren angegebenen Ausbeuten sind nur gering.

Eingegangen am 15. August 1966 [Z 311]

[1] H. Bredereck, F. Effenberger u. Th. Brendle, Angew. Chem. 78, 147 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 132 (1966).

[2] R. L. Pruett et al., J. Amer. chem. Soc. 72, 3646 (1950).

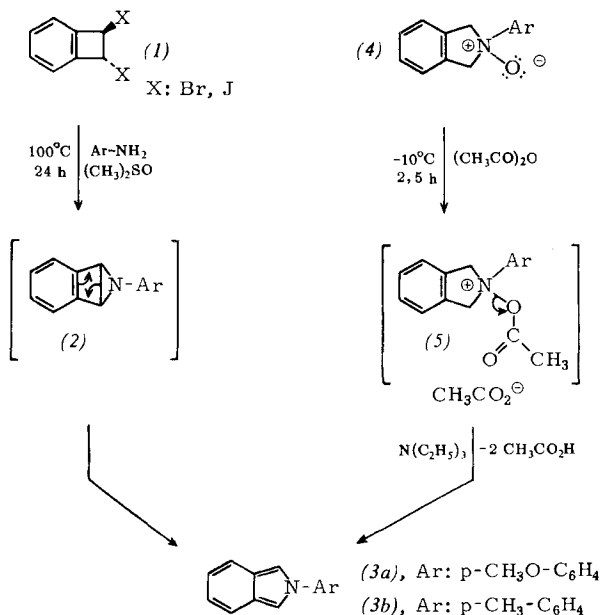
[3] H. E. Winberg et al., J. Amer. chem. Soc. 87, 2055 (1965); US-Pat. 3239 534 (8. März 1966).

## N-Arylisoindole<sup>[1]</sup>

Von Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. J. Seubert

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

N-(p-Methoxyphenyl)isoindol (3a) (Fp = 175–176 °C, aus Isopropanol) und N-(p-Methylphenyl)isoindol (3b) (Fp = 173–174 °C, aus Isopropanol) wurden nach zwei Methoden auf folgendem Weg dargestellt:



Angew. Chem. / 78. Jahrg. 1966 / Nr. 21

1,2-Dihalogen-benzocyclobutene (1), die aus  $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol relativ einfach zugänglich sind<sup>[2]</sup>, wurden mit den entsprechenden primären aromatischen Aminen in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel und Triisopropanolamin als Hilfsbase umgesetzt; dabei entstanden (3a) und (3b) in Ausbeuten bis zu 40 %. Dieses Verfahren läßt sich infolge der relativ hohen Reaktionstemperatur nur zur Darstellung der thermisch besonders stabilen N-Arylisoindeole anwenden.

Für die Bildung von (3) ist vermutlich entscheidend, daß sich die *trans*-Form von (1) im polaren Dimethylsulfoxid in die *cis*-Form umlagert<sup>[2b]</sup>, die mit dem primären Amin zum Äthylenimin-Derivat (2) reagieren kann. Das gespannte Ringsystem (2) sollte durch cyclische Elektronenverschiebung in das durch Resonanzstabilisierung begünstigte (3) übergehen. In einer vergleichbaren Reaktion entstehen aus 1,2,3,4-Tetramethyl-*cis*-1,2-dichlorcyclobut-3-en und primären Aminen Pyrrol-Derivate<sup>[3]</sup>.

Bereits bei  $-10^{\circ}\text{C}$  kann man N-Aryl-isoinindolin-N-oxide (4) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid/Triäthylamin einstufig in Ausbeuten bis zu 70 % in Isoindole (3) umwandeln. Die empfindlichen N-Oxide (4) werden aus den leicht zugänglichen N-Arylisoindolinen (aus  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-*o*-xylol und Arylamin gebildet) mit 30-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ /Ameisensäure bei  $-10^{\circ}\text{C}$  gewonnen und ohne Isolierung in (3) übergeführt. Dieses Verfahren wurde von uns bereits zur Synthese von N-Alkylisoindolinen<sup>[4]</sup> angewendet. Einen Hinweis für das Auftreten von N-Acetoxyammonium-Salzen (5) als Zwischenstufen sehen wir in der Bildung des N-(4-Methoxy-2-acetoxyphenyl)isoindolins (Fp =  $112-114^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 3H-Singulett bei  $\tau = 7,6$  und  $\tau = 6,15$ , 4H-Singulett bei  $\tau = 5,25$  und 7H-Multiplett bei  $\tau = 2,4$  bis  $3,2$ ), das bei der Acetolyse von (4a) offensichtlich durch Umlagerung<sup>[5]</sup> von (5a) neben (3a) gebildet wird.

Die Isoindol-Struktur wird durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bewiesen: Das Multiplett der 6-Ring- und der 5-Ring-Protonen erscheint zwischen  $\tau = 2,0$  und  $3,2$ , die Protonen der Methoxygruppe und der Methylgruppe liefern ein Singulett bei  $\tau = 6,13$  bzw.  $\tau = 7,56$ .

Die UV-Spektren von (3a) und (3b) sind denen der erstmals von Lwowski<sup>[6]</sup> dargestellten 1-Arylisoindeole sehr ähnlich:

(3a) in Methanol:  $\lambda_{\text{max}} = 245 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,45$ );  $287,5$  ( $4,02$ )  
 $298 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,03$ );  $337$  ( $3,66$ )

(3b) in Methanol:  $\lambda_{\text{max}} = 242,5 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,50$ );  $288$  ( $3,94$ )  
 $298 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3,94$ );  $337$  ( $3,62$ )

Struktur (3) wird weiterhin durch die Überführung der N-Arylisoindeole mit N-Phenyl-maleinsäure-imid bei  $20^{\circ}\text{C}$  in Diels-Alder-Addukte gestützt, denen die Konstitution von 1,4-(Arylimino)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbon-säure-N-phenylimiden zukommt, z.B. Ar =  $\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$ , endo-Form: Fp =  $136-137^{\circ}\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 3H-Singulett bei  $\tau = 7,7$ , 2H-Quartett bei  $\tau = 6,0-6,1$  und  $\tau = 4,3-4,4$ ; exo-Form: Fp =  $226-227^{\circ}\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: 3H-Singulett bei  $\tau = 7,8$ , 2H-Singulett bei  $\tau = 6,5$  und  $\tau = 4,5$ .

Eingegangen am 27. Oktober 1964,  
 ergänzt am 13. September 1966 [Z 322]

[1] IV. Mittlg. über Untersuchungen zur Chemie der Isoindole.—III. Mittlg.: R. Kreher u. J. Seubert, Tetrahedron Letters 1966, 3015.

[2a] M. P. Cava u. K. Muth, J. org. Chemistry 27, 757 (1962).

[2b] F. R. Jensen u. W. E. Coleman, J. org. Chemistry 23, 869 (1958).

[3] R. Criegee u. M. Krieger, Chem. Ber. 98, 387 (1965).

[4] R. Kreher u. J. Seubert, Angew. Chem. 76, 682 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 639 (1964).

[5] R. Huisgen, F. Bayerlein u. W. Heydkamp, Chem. Ber. 92, 3223 (1959).

[6] D. F. Veber u. W. Lwowski, J. Amer. chem. Soc. 85, 646 (1963).

## Eine bequeme Darstellungsmethode für Senföle<sup>[1]</sup>

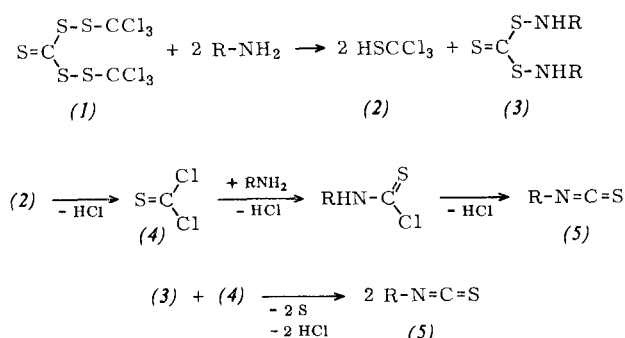
Von Dr. R. Gottfried

Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität  
 Dresden, Tharandt

Trichlormethyl-disulfide werden wie andere Disulfide durch Basen<sup>[2,3]</sup> in eine Sulfenylverbindung und ein Thiol gespalten. Das nach dem kinetischen Verlauf der Aminolyse als Zwischenprodukt anzunehmende Trichlormethylthiol (2) geht unter HCl-Eliminierung in Thiophosgen (4)<sup>[2]</sup> über. Die leicht zu handhabenden Trichlormethyl-disulfide können damit zu den gleichen Reaktionen wie das giftige Thiophosgen dienen. So reagieren sie mit Thiolen in alkalischer Lösung zu Trithiocarbonaten<sup>[4,5]</sup>. Mit mindestens 6 mol Amin auf 1 mol Trichlormethyl-disulfid in Äther- oder Benzollösung erhält man N,N'-disubstituierte Thioharnstoffe<sup>[2]</sup>, während mit höchstens 5 mol Amin Senföle entstehen.

Der Pentathio-diperkohlensäure-bis(trichlormethylester) (1), aus dem man durch thermische Zersetzung auch direkt Thiophosgen erhalten kann<sup>[6]</sup>, ist als preiswerte und reaktionsfähige Verbindung besonders geeignet, das Thiophosgen zu ersetzen. In reiner Form ist (1) eine haltbare, wenig flüchtige und wenig toxische rote Flüssigkeit, die aus Trichlormethansulphenylchlorid und überschüssigem Natriumtrithiocarbonat hergestellt wird<sup>[2,6,7]</sup>.

Wie Thiophosgen kann (1) auch in wäßriger Suspension mit Aminen zu Senfölen (5a)–(5d) reagieren, wobei auf 1 mol (1) nur 3 mol Amin benötigt werden, da der (identifizierte<sup>[2]</sup>) Bis(N-organylsulfenyl)thioformaldehyd (3) mit (4) ebenfalls Senföl liefert.



	R	Ausb. (%)
(5a)	Benzyl	80
(5b)	Phenyl	75
(5c)	p-Tolyl	80
(5d)	p-Chlorphenyl	72

Eingegangen am 8. August 1966, ergänzt am 5. September 1966 [Z 319]

[1] IV. Mitteilung über Trichlormethansulphenyl-Verbindungen. III. Mittlg.: F. Fischer u. R. Gottfried, Z. Chem. 6, 145 (1966).

[2] F. Fischer u. R. Gottfried, J. prakt. Chem. [4] 30, 230 (1965).

[3] A. J. Parker u. N. Kharasch, Chem. Reviews 59, 583 (1959).

[4] M. Zbirovsky u. V. Ettel, Chem. Listy 52, 95 (1958).

[5] R. Gottfried, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1966.

[6] F. Fischer u. R. Gottfried, Z. Chem. 4, 189 (1964); Angew. Chem. 76, 798 (1964).

[7] Reindarstellung nach F. Fischer u. R. Gottfried, DDR-Pat.-Anm. (9. Aug. u. 26. Nov. 1965).

## Bis-(2,2'-biphenylylen)phosphor(v)wasserstoff und Bis-(2,2'-biphenylylen)phosphoranyl-Radikal

Von Priv.-Doz. Dr. D. Hellwinkel

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Während frühere Versuche zur Darstellung von Wasserstoffverbindungen des fünfwertigen Phosphors und seiner höheren Homologen ohne Erfolg geblieben sind<sup>[1-3]</sup>, ist es nun gelun-