

	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup>	R <sup>2</sup>	Fp (°C)	Ausb. (%)	UV-Spektrum [a] λ <sub>max</sub> (nm) (ε)	IR-Spektrum νC=C (cm <sup>-1</sup> )
(2a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	189	53	291 (7600); 226 (27600)	1589 (m); 1633 (m)
(2b)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	92–93	89	286 (520); 247 (630); 218 (1280)	1600 (m); 1650 (s)
(2c)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	105–106	41	292 [b] (450); 248 [b] (1260); 220 (3450)	1594 (m); 1651 (s)

[a] In Äthanol. [b] Schulter.

eines tertiären Phosphins [7]. Die UV-Spektren erlauben keine eindeutige Aussage über p<sub>π</sub>- und d<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>-Orbitalwechselwirkungen.

Die Bildung von (2) aus den Phosphabenzolderivaten (1) legt nahe, daß das nach Krespan [8] bei der Umsetzung von Hexafluorbutin mit rotem Phosphor entstehende 1,4-Diphospha-barrelderivat (3) aus dem noch nicht isolierten Tetrakis(trifluormethyl)-1,4-diphospha-benzol entsteht.

6,7-Di-tert.-butyl-4-methyl-2,3-bis(trifluormethyl)-1-phospha-barrelen (2b):

2,5 mmol (0,56 g) 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phosphorin, Fp = 54–55 °C, werden in 12 ml wasserfreiem Methylcyclohexan gelöst. Man kondensiert ca. 10 mmol (1,6–1,7 g) Hexafluor-2-butin ein und erhitzt 48 Std. auf 100 °C. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abgezogen; der Rückstand kristallisiert beim Anreiben (Ausb. 0,85 g, Fp = 88–90 °C, Umkristallisation aus Äthanol/Wasser).

Eingegangen am 5. Juli 1968 [Z 829]

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Märkl und Dipl.-Chem. F. Lieb  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8700 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Die Bezeichnung Barrelen für das Bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien-System wurde von H. E. Zimmerman vorgeschlagen, J. Amer. chem. Soc. 82, 1514 (1960).

[2] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966); G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 475, 947 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 458, 944 (1967).

[3] A. Merz, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1967.

[4] C. G. Krespan, B. C. McKusick u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 83, 3428 (1961).

[5] R. S. H. Liu, J. Amer. chem. Soc. 90, 215 (1968).

[6] E. Ciganek, Tetrahedron Letters 1967, 3321.

[7] Dr. A. Schmidpeter, München, sei für die Aufnahme des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums gedankt.

[8] C. G. Krespan, J. Amer. chem. Soc. 83, 3432 (1961).

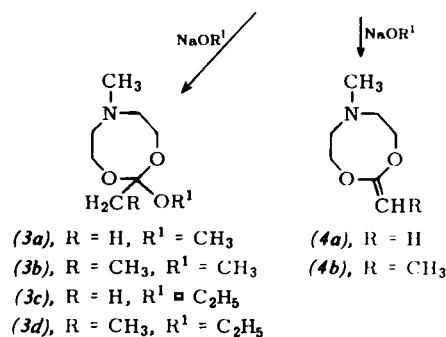
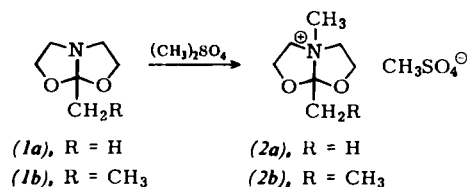
## Synthese von 1,3-Dioxa-6-aza-cyclooctanen aus 4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octanen

Von R. Feinauer [\*]

4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octane (1) reagieren mit Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden [1], Phenolen und sekundären Aminen [2] unter Ringöffnung zu Carbonsäure-

amiden. Die Reaktion mit aliphatischen Aldehyden [3] führt zu 2-Alkyl-3-acyloxyalkyl-oxazolidinen.

Die Umwandlung der Verbindungen (1) in 1,3-Dioxa-6-aza-cyclooctane (3) und (4) gelang uns durch Methylierung mit Dimethylsulfat und Umsetzung der Methylierungsprodukte (2) mit Na-Alkoholat.



Ausg.- Mat.	Ausb. (%)		Kp (°C/Torr)		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	
			(3)	(4)	(3)	(4)
(2a)	(3a), 38	(4a), <5	57/3	—	1,4546	—
(2a)	(3c), 20	(4a), <5	50/1	—	1,4490	—
(2b)	(3b), 42	(4b), 5	66/2	54/2	1,4556	1,4780
(2b)	(3d), 10	(4b), 37	70/2	54/2	1,4522	1,4780

## 1-Methyl-5-alkyl-4,6-dioxa-1-azonia-bicyclo[3.3.0]octan-methylsulfat (2):

0,4 mol Dimethylsulfat werden unter Kühlen und Rühren zu 0,4 mol (1a) oder (1b), gelöst in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, so eingetropft, daß die Innentemperatur nicht über 30 °C ansteigt. Nach 30 min Rühren stellt man das Reaktionsgefäß in Eis. Das in farblosen Kristallen ausgefallene Salz (2a) bzw. (2b) wird abgesaugt, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und im Exsikkator getrocknet [(2a), Ausb. 79 %, Fp = 100–101 °C; (2b), Ausb. 82 %, Fp = 112–113 °C].

## 2-Alkoxy-2-alkyl- (3) und 2-Alkyliden-6-methyl-1,3-dioxa-6-aza-cyclooctane (4):

0,4 mol (2) werden in 100 ml Methanol oder Äthanol gelöst. Dazu wird unter Rühren bei 60 °C eine Lösung von 0,4 mol Na in 150 ml des gleichen Alkohols zugetropft und weitere 2 Std. auf 60 °C gehalten. Nach Abkühlen wird vom ausgefallenen NaCH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> abfiltriert, der überschüssige Alkohol über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Vakuum über eine Drehbandkolonne fraktionierend destilliert. — Die Tabelle gibt einen Überblick über die erhaltenen Verbindungen (3) und (4).

Aus (2a) wird mit Methanolat und Äthanolat vorwiegend (3a) bzw. (3c) gebildet; (4a) konnte, vermutlich auf Grund seiner geringen Stabilität, nur in Spuren spektroskopisch nachgewiesen werden. Aus (2b) entsteht mit Na-Methanolat vorwiegend (3b), mit Na-Äthanolat hauptsächlich (4b). (3b) konnte thermisch nicht in (4b) umgewandelt werden. Dies deutet darauf hin, daß bei der Bildung von (3) oder (4) aus (2) und Alkoholat die Addition des Alkoholat-Anions und die Eliminierung eines Protons konkurrieren. Die Produkte (3) und (4) sind farblose Flüssigkeiten, deren Struktur durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR-, NMR- und Massenspektren gesichert ist.

Eingegangen am 3. Juli 1968 [Z 826]

[\*] Dr. R. Feinauer  
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG  
437 Marl

[1] R. Feinauer, Angew. Chem. 79, 189 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 178 (1967).

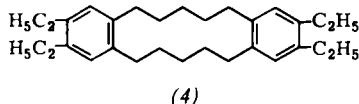
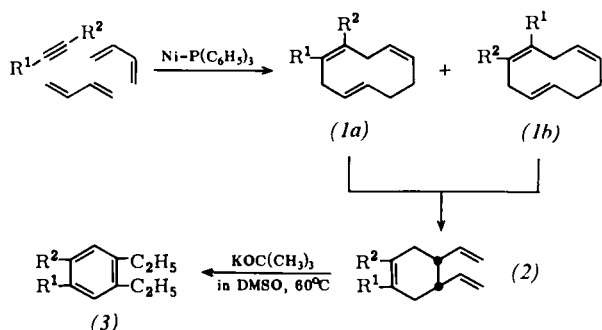
[2] R. Feinauer, unveröffentlichte Ergebnisse.

[3] R. Feinauer u. E. Henckel, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

## Darstellung tri- und tetrasubstituierter Aromaten

Von P. Heimbach und R. Schimpf[\*]

4,5-Disubstituierte *cis,cis,trans*-1,4,7-Cyclodecatriene (1a) und (1b) lassen sich an einem Nickel-Katalysator mit Triphenylphosphin als zusätzlichem Liganden in hohen Ausbeuten aus 1,3-Butadien und disubstituierten Alkinen darstellen<sup>[1]</sup>. Werden monosubstituierte Alkine eingesetzt, so erhält man die entsprechenden zehngliedrigen Ringe in Ausbeuten von nur 40–70%, bezogen auf das Alkin. Die Cyclodecatriene (1a) und (1b) sowie die aus ihnen durch eine sterisch einheitlich verlaufende Valenzisomerisierung<sup>[2]</sup> entstehenden 1,2-disubstituierten *cis*-4,5-Divinylcyclohexene (2) eignen sich für weitere Synthesen<sup>[3]</sup>. Aus (2) lassen sich durch Isomerisierung u.a. mit Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylsulfoxid<sup>[4]</sup> bei vollständigem Umsatz in praktisch quantitativer Ausbeute z.B. sonst schlecht zugängliche Aromaten vom Durol-Typ wie (3) darstellen.



Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	K <sub>p</sub> (°C/Torr) (F <sub>p</sub> (°C))	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> (gef.)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> (Lit.)	(Lit.)
(3a)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	106/14	1,5080	1,5095	[5]
(3b)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	111/13	1,5060		
(3c)	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> —		(31,5–32)			
(3d)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	93/12	1,5010	1,5009	[6]
(4)			(149–150)			

IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind in Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen. (3a) kann zu Pyromellitsäure oxidiert werden. (3d) läßt sich auch aus 1,2,4-Trivinylcyclohexan, das bei der thermischen Isomerisierung des 1,5,9-Cyclodecatriens entsteht<sup>[1]</sup>, bei vollständigem Umsatz in praktisch quantitativer Ausbeute gewinnen.

Die Isomerisierung von Trivinylcyclohexan gelingt auch mit Lithium in Äthyldiamin oder Natrium in *o*-Chlor-toluol<sup>[6]</sup>, jedoch beträgt die Ausbeute bei einem Umsatz von 90% nur 61%. Anstelle von Butadien haben wir für die Synthese von (3) auch substituierte 1,3-Diene eingesetzt.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0,15 mol (2) werden mit 15 mmol Kalium-*tert*-butanolat und 35 ml Dimethylsulfoxid 4 bis 24 Std. auf 60°C erhitzt (Kontrolle z.B. über Brechungsindex). Danach wird bei 10<sup>−4</sup> Torr alles Flüchtige entfernt und anschließend konden-

siert. Aus dem Kondensat wird das DMSO mit Wasser herausgewaschen und das zurückbleibende (3) getrocknet. Umsatz und Ausbeute: 98–100%.

Eingegangen am 12. Juli 1968 [Z 821]

[\*] Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach und Dipl.-Chem. R. Schimpf  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] G. Wilke u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963); W. Brenner, P. Heimbach, K. J. Ploner u. G. Wilke, unveröffentlicht.

[2] P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 859 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 702 (1964).

[3] P. Heimbach, Angew. Chem. 78, 983 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 961 (1966); P. Heimbach u. W. Brenner, Angew. Chem. 78, 983 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 961 (1966).

[4] Siehe D. Martin, A. Weise u. H. J. Niclas, Angew. Chem. 79, 340 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 318 (1967).

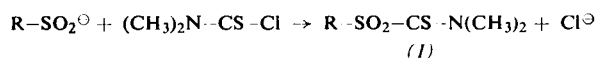
[5] W. Ried u. K. Wesselborg, Naturwissenschaften 46, 142 (1959).

[6] F. Derichs, W. Schade, O. Glasauer u. W. Franke, Liebigs Ann. Chem. 687, 116 (1965).

## Die S-Thioacylierung des Sulfinatanions: Darstellung und Eigenschaften einiger Sulfonylformamide, -thioformamide und -formamidine

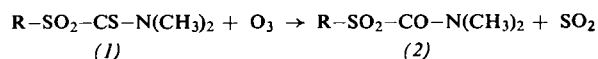
Von A. Senning, O. Nørgaard Sørensen und Ch. Jacobsen[\*]

Während die Umsetzung von Metallsulfinaten mit Säurechloriden bekanntlich unter *O*-Acylierung gemischte Anhydride liefert<sup>[1]</sup>, beobachteten wir, daß die Thioacylierung mit *N,N*-Dimethylthiocarbamylchlorid am Schwefelatom stattfindet.



Die *N,N*-Dimethylsulfonylthioformamide (1) (siehe Tabelle 1) sind gelbe, kristalline Verbindungen, deren IR-Spektren die erwarteten Sulfonylbanden enthalten (was zusammen mit ihrer Stabilität gegen hydrolytische Einflüsse und ihren verhältnismäßig hohen Schmelzpunkten gegen das Vorliegen der isomeren gemischten Anhydride  $R-SO-O-CS-N(CH_3)_2$  spricht) und deren *N*-Methylgruppen bei Zimmertemperatur kernmagnetisch nichtäquivalent sind. Die Pyrolyse von (1a) bei 200°C liefert in undurchsichtiger Reaktion u.a. Diphenyldisulfid und Tetramethylharnstoff.

Die Oxidation von (1) mit Ozon oder *m*-Chlorperbenzoesäure in Chloroform bei 0°C führt zu den farblosen Sulfonylformamiden (2), den ersten authentischen Verbindungen mit der  $\alpha$ -Oxosulfongruppierung<sup>[2]</sup>.



Die Sulfonylformamide (2) (siehe Tabelle 1) zeigen im IR-Spektrum die erwarteten CO- und SO<sub>2</sub>-Banden und im NMR-Spektrum bei Zimmertemperatur ebenfalls Nichtäquivalenz der *N*-Methylgruppen.

Die Quasi-Wittig-Reaktion<sup>[3]</sup> von (1) mit *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid führt zu den farblosen Sulfonylformamidinen (3).

