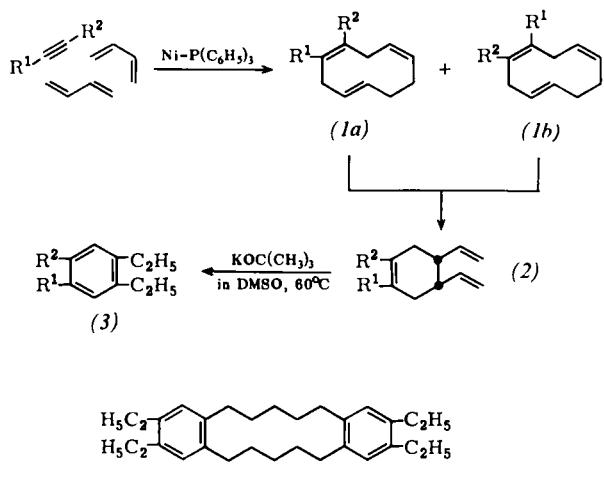


- [1] R. Feinauer, Angew. Chem. 79, 189 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 178 (1967).
 - [2] R. Feinauer, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [3] R. Feinauer u. E. Henckel, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

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^[1]. 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^[2] entstehenden 1,2-disubstituierten *cis*-4,5-Divinylcyclohexene (*2*) eignen sich für weitere Synthesen^[3]. Aus (*2*) lassen sich durch Isomerisierung u.a. mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid^[4] bei vollständigem Umsatz in praktisch quantitativer Ausbeute z.B. sonst schlecht zugängliche Aromaten vom Durol-Typ wie (*3*) darstellen.



Verb.	R ¹	R ²	K _P (°C/Torr) (F _P °C))	n _D ²⁰ (gef.)	n _D ²⁰ (Lit.)
(3a)	CH ₃	CH ₃	106/14	1,5080	1,5095 [5]
(3b)	C ₂ H ₅	CH ₃	111/13	1,5060	
(3c)	—(CH ₂) ₁₀ —		(31.5—32)		
(3d)	C ₂ H ₅	H	93/12	1,5010	1,5009 [6]
(4)			(149—150)		

IR- und ^1H -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-Cyclododecatriens entsteht^[1], bei vollständigem Umsatz in praktisch quantitativer Ausbeute gewinnen.

Die Isomerisierung von Trivinylcyclohexan gelingt auch mit Lithium in Äthyldiamin oder Natrium in *o*-Chlor-toluol^[6], 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 Brechungsindeks). Danach wird bei 10^{-4} 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%.

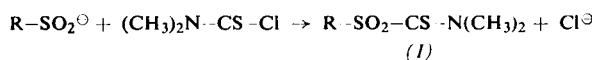
Eingegangen am 12. Juli 1968 [Z 821]

- [*] 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

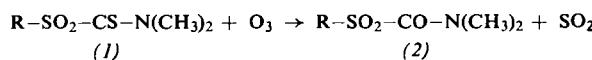
Von A. Senning, O. Nørgaard Sørensen und Ch. Jacobsen^[*]

Während die Umsetzung von Metallsulfinaten mit Säurechloriden bekanntlich unter *O*-Acylierung gemischte Anhydride liefert^[1], 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. Diphenyl-disulfid 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 α -Oxosulfongruppierung^[2].



Die Sulfonylformamide (2) (siehe Tabelle 1) zeigen im IR-Spektrum die erwarteten CO- und SO₂-Banden und im NMR-Spektrum bei Zimmertemperatur ebenfalls Nichtäquivalenz der *N*-Methylgruppen.

Die Quasi-Wittig-Reaktion^[3] von (1) mit *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid führt zu den farblosen Sulfonylformamiden (3).

