

Mittels bekannter Formeln<sup>[2]</sup> kann man aus der nach dem Zweimassenmodell erhaltenen Valenzkraftkonstanten  $f(\text{SO}) = 7.40 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  den Bindungsgrad  $b(\text{SO})$  im kristallinen  $\text{S}_8\text{O}$  zu 1.6 und den Kernabstand  $d(\text{SO})$  zu 1.49 Å berechnen. Die Struktur des  $\text{S}_8\text{O}$ -Moleküls ist wahrscheinlich die eines gewellten  $\text{S}_8$ -Ringes mit einem äquatorial oder axial gebundenen O-Atom (Symmetrie  $C_s$ ).

Im Licht eines Argon-Ionenlasers (488.0 und 514.5 nm) zersetzte sich festes  $\text{S}_8\text{O}$  langsam in  $\text{SO}_2$  und  $\text{S}_8$ , so daß ein einwandfreies Raman-Spektrum noch nicht erhalten werden konnte.

#### Arbeitsvorschrift:

104 g „Rohsulfan“<sup>[10]</sup> der mittleren Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{S}_{6.2}$ , gelöst in 266 ml  $\text{CS}_2$ , und 62 g  $\text{SOCl}_2$ , gelöst in 290 ml  $\text{CS}_2$ , wurden gleichzeitig in äquimolaren Mengen in ein Gemisch von 800 ml  $\text{CS}_2$  und 200 ml  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  eingetropft. Temperatur:  $-40^\circ\text{C}$ , Dauer: 8 Std. Nach weiterem einstündigem Rühren wurde die orangefarbene Reaktionslösung, aus der sich ein gelber Niederschlag abgeschieden hatte, bei  $-50^\circ\text{C}$  im Vakuum um 100 ml eingeengt. Dann wurde die Lösung vom Niederschlag getrennt und bei langsam von  $-50$  auf  $-20^\circ\text{C}$  ansteigender Temperatur im Vakuum auf das halbe Volumen eingeengt. Danach waren  $\text{HCl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  praktisch vollständig entfernt. Die Lösung wurde nun langsam auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei ein feinstlockiger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgesaugt, bei  $20^\circ\text{C}$  mit wenig Äther gewaschen, im Vakuum getrocknet und dreimal aus  $\text{CS}_2$  umkristallisiert. Weiteres  $\text{S}_8\text{O}$  wurde aus dem bei der Reaktion entstandenen Bodenkörper isoliert. Ausbeute: ca. 3 g. Alle Operationen wurden unter trockenem  $\text{N}_2$  und mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

Eingegangen am 10. November 1971 [Z 585]

- [1] 18. Mitteilung über Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. – 17. Mitteilung: [2].
- [2] R. Steudel, Z. Naturforsch. 26b, 750 (1971).
- [3] R. Steudel u. G. Scheller, Z. Naturforsch. 24b, 351 (1969).
- [4] R. Steudel, P. W. Schenk u. J. Bilal, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 250 (1967).
- [5] L. Field u. W. B. Lacefield, J. Org. Chem. 31, 3555 (1966).
- [6] P. W. Schenk, W. Kretschmer, R. Ludwig, R. Steudel u. M. Töpert, Angew. Chem. 77, 1089 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1093 (1965).
- [7] Varian CH 7.
- [8] Beckman IR-12.
- [9] Das IR-Spektrum wird in der DMS-Kartei (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., und Butterworths, London) veröffentlicht.
- [10] F. Fehér in G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960, Bd. 1, S. 315.

#### Thermische Bildung von 1-Propenylketen aus 2,4-Pentadienal<sup>[\*\*]</sup>

Von Peter Schiess und Paul Radimerski<sup>[\*]</sup>

Wie kürzlich mitgeteilt<sup>[11]</sup>, liefert die Gasphasenpyrolyse von 3,4-Epoxytcyclopenten (1) (14 Torr/1 s) bei  $400^\circ\text{C}$  2-cis-Penta-2,4-dienal (2) und bei  $500^\circ\text{C}$  das 2-trans-Iso-

[\*] Priv.-Doz. Dr. P. Schiess und cand. chem. P. Radimerski  
Institut für Organische Chemie der Universität  
CH-4056 Basel, St.-Johanns-Ring 19 (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.396.70) sowie durch einen Forschungsbeitrag der Firma Ciba-Geigy unterstützt.

mere (3), welche durch ihre zu 8 bzw. 10% isolierten Dinitrophenylhydrazone<sup>[2]</sup> charakterisiert wurden.

Wir konnten nun mehr zeigen, daß im Pyrolysat von (1) außer den erwähnten Aldehyden (2) und (3) bis zu 90% die stereoisomeren Propenylketene (4) und (5) enthalten sind. So bildet sich beim Auffangen der gasförmigen Pyrolyseprodukte von (1) bei  $-60^\circ\text{C}$  in Methanol neben (2) und (3) ein Gemisch der stereoisomeren 3-Pentensäuremethylester (6a) und (7a)<sup>[3]</sup>. Beim Auffangen in Äthanol entstehen die entsprechenden Äthylester (6b) und (7b)<sup>[3]</sup> sowie in ätherischer Anilinlösung die beiden Anilide (6c) und (7c) (Eutektikum vom  $F_p$   $64$ – $66^\circ\text{C}$ )<sup>[3]</sup>.

Eine Lösung der bei  $-80^\circ\text{C}$  in  $\text{CS}_2$  aufgefangenen Pyrolyseprodukte zeigt eine intensive Keten-Bande im IR-Spektrum bei  $2180 \text{ cm}^{-1}$ . Im NMR-Spektrum sind neben den Signalen der Aldehyde (2) und (3) ( $\text{H}^1$  in (2): 10.23 ppm d,  $J = 8 \text{ Hz}$ ;  $\text{H}^1$  in (3): 9.77 ppm d,  $J = 8 \text{ Hz}$ ) die Signale der Ketene (4) und (5) zu erkennen. Charakteristisch sind zwei Dubletts bei 3.93 und 4.05 ppm ( $J = 10 \text{ Hz}$ ), welche den Aldoketen-H-Atomen in (4) und in (5) entsprechen<sup>[4]</sup>.

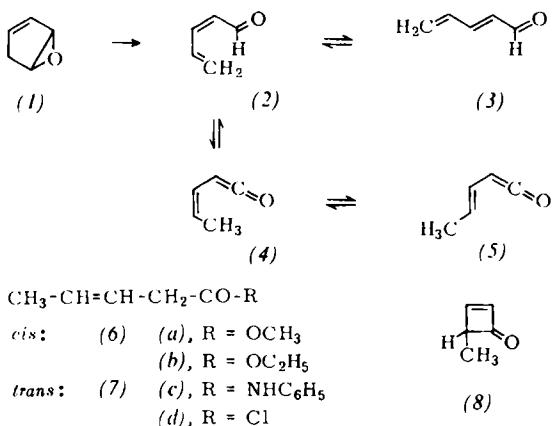
Tabelle. Zusammensetzung der bei der Gasphasenpyrolyse (1 Torr/0.1 s) entstehenden Produktgemische [a].

Verb.	Pyrolyse-Temp. (°C)	(1)	(2)	(3)	(4)+(5)	Verhältnis (4):(5) [b]
(1)	290	99	1	—	—	—
	320	91	3	—	6	7:1
	350	78	4	—	17	3:1
	405	25	7	1	65	2:1
	490	—	7	3	90	1:1
	565	—	6	11	83	1:1
	600	—	5	17	78	1:1
(3)	600	—	4	22	74	1:1
	7d	600	—	4	17	78

[a] In % bestimmt aus dem NMR-Spektrum des in Methanol aufgefangenen Pyrolysts; [b] bestimmt durch Gaschromatographie der Methylester (6a) und (7a) (Kapillarkolonne 0.2 mm, 50 m, Castorwax;  $60^\circ\text{C}$ ).

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß bei der Pyrolyse von (1) (1 Torr/0.1 s) ab ungefähr  $300^\circ\text{C}$  der cis-Aldehyd (2) als Primärprodukt auftritt. Die Ketenbildung setzt wenig oberhalb  $300^\circ\text{C}$  ein, wobei zunächst der Anteil des cis-Isomeren (4) überwiegt. Das bei  $600^\circ\text{C}$  entstehende Produktgemisch entspricht der Einstellung eines Gleichgewichts zwischen den isomeren Verbindungen (2)–(5), denn bei dieser Temperatur wird ausgehend von Epoxid (1), von trans-2,4-Pentadienal (3) oder von trans-3-Pentensäurechlorid (7d)<sup>[5]</sup> ein Produkt angenähert gleicher Zusammensetzung erhalten. Aufgrund der Reihenfolge, in der die Verbindungen (2)–(5) mit zunehmender Temperatur im Pyrolysat auftreten, kann angenommen werden, daß (4) aus (2) entsteht, und daß sich bei höherer Temperatur außerdem die cis,trans-Gleichgewichte  $(2) \rightleftharpoons (3)$  und  $(4) \rightleftharpoons (5)$  einstellen (vgl. Formelschema).

Die Bildung von (4) aus (2) läßt sich als sigmatrope [1,5]-Verschiebung des Aldehyd-H-Atoms in (2) auffassen. Eine ähnliche Reaktion wurde von uns früher beim Belichten eines substituierten Pentadienaldehyds beobachtet<sup>[6]</sup>. Neuerdings sind reversible [1,5]-Wasserstoffverschiebungen auch zur Deutung thermischer Isomerisierungsreaktionen ungesättigter Aldehyde vorgeschlagen worden<sup>[7]</sup>. Der vorliegende Fall ist jedoch – soweit wir wissen – das erste Beispiel einer direkt beobachteten, thermischen Ketenbildung aus einem acyclischen, ungesättigten Aldehyd.



Ob die Umwandlung (4)  $\rightleftharpoons$  (5) über 4-Methylcyclobutonen (8) als Zwischenstufe verläuft<sup>[8]</sup>, ist ungewiß. Jedenfalls ließ sich bei  $-60^\circ\text{C}$  im Pyrolysegemisch spektroskopisch kein Cyclobutonen nachweisen<sup>[9]</sup>. Ebenso wenig entsteht dieses aus (4) oder (5) beim Erwärmen auf Raumtemperatur; hierbei tritt vielmehr vollständige Polymerisation der Ketene ein.

Eingegangen am 2. November 1971 [Z 558]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] P. Schiess u. H. L. Chia, Helv. Chim. Acta 53, 485 (1970).
- [2] E. E. Boehm u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1963, 2541.
- [3] Identifiziert durch Vergleich mit authentischem *trans*-3-Pentensäure-Derivat (7) und durch katalytische Reduktion zum Derivat der Valeriansäure.
- [4] G. Quinkert, B. Bronstert, P. Michaelis u. U. Krüger, Angew. Chem. 82, 221 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 240 (1970); O. L. Chapman, M. Kane, J. D. Lassila, R. L. Loeschen u. H. E. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6856 (1969).
- [5] Das nach der Pyrolyse von (7d) bei  $600^\circ\text{C}$  isolierte Estergemisch entsteht über (4) und (5), wie sich aus dem Einbau von Deuterium beim Abfangen in CH<sub>3</sub>OD ergibt.
- [6] P. Schiess u. Chr. Suter, Helv. Chim. Acta 54, 2636 (1971).
- [7] P. W. Schiess u. M. Wisson, Tetrahedron Lett. 1971, 2389; W. H. Pirkle, H. Seto u. W. V. Turner, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6985 (1970).
- [8] E. F. Jenny u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2005 (1956); E. F. Silversmith, Y. Kitahara u. J. D. Roberts, ibid. 80, 4088 (1958).
- [9] J. B. Sieja, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2481 (1971).

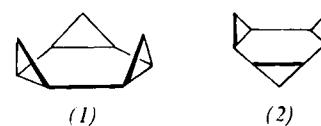
### *cis,cis,trans-Tetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan, „trans-Trishomobenzol“*

Von Martin Engelhard und Wolfgang Lüttke<sup>[a]</sup>

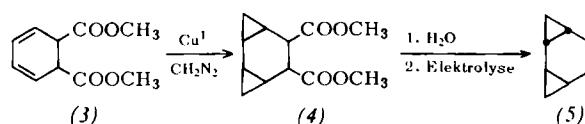
Unsere Arbeiten über quasikonjugative Wechselwirkungen zwischen dreigliedrigen Ringen hatten sich bisher vorwiegend mit Bicyclopropyl<sup>[1, 2]</sup> befaßt. Deutlicher sollten sich solche Effekte an Verbindungen zeigen, deren Cyclopropanringe in cyclischer Verknüpfung fixiert sind. Besonders interessant schien das gelegentlich als Trishomobenzol bezeichnete System, das formal durch Anlagerung von drei Methylengruppen an ein Benzolmolekül aufgebaut werden kann; es zeichnet sich nach seinem Dreidingmodell dadurch aus, daß es einen planaren, aliphatischen, sechsgliedrigen Ring enthält. Für dieses System sind zwei Konfigurationen möglich: die dreizählige *cis*-Form (C<sub>3v</sub>-Symmetrie) („Krone“) (1) und die spiegelsymmetrische *trans*-Form (C<sub>s</sub>-Symmetrie) („Mütze“) (2).

[a] Dipl.-Chem. M. Engelhard und Prof. Dr. W. Lüttke  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

Ein überbrücktes *cis*-Trishomobenzol wurde kürzlich von de Meijere, Kaufmann und Schallner<sup>[3]</sup> erhalten; heteroanaloge Derivate von (1) und (2) haben Prinzbach und Stusche<sup>[4]</sup> beschrieben.



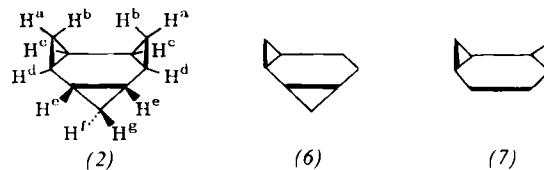
Wir berichten hier über die Darstellung des Grundkohlenwasserstoffs (2). Aus *trans*-1,2-Dihydro-phthalsäure-dimethylester (3) wurde durch Cyclopropanierung Tricyclo-[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (4) gewonnen; Hydrolyse von (4) und anschließende elektrolytische Decarboxylierung ergab den bereits von Roth und Peltzer<sup>[5]</sup> beschriebenen, durch sein IR- und NMR-Spektrum identifizierten Kohlenwasserstoff *trans*-Tricyclo-[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]oct-5-en (5).



Die Cu(I)-katalysierte Umsetzung von (5) mit Diazomethan führte zu einem Produkt, dem nach seinem Hochauflösungs-Massenspektrum die Molmasse 120.093772 kommt; für (1) und (2) (d. h. für C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>) errechnet sich 120.093896. Die Struktur und die „Mützen“-Konfiguration mit C<sub>s</sub>-Symmetrie (2) des erhaltenen Produkts wird zusätzlich durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bewiesen: Für die dreizähliges *cis*-Form (1) sind nur drei, für (2) dagegen sieben Protonensorten im Verhältnis H<sup>a</sup>:H<sup>b</sup>:H<sup>c</sup>:H<sup>d</sup>:H<sup>e</sup>:H<sup>f</sup>:H<sup>g</sup> = 2:2:2:2:2:1:1 zu erwarten.

Das NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>, 100 MHz) bestätigt die Konfiguration (2):  $\tau = 10.1$  (2H<sup>b</sup>/q), 9.9 (H<sup>f</sup>/q) (Breite der Quartette je ca. 15 Hz), 9.50 und 9.58 (2H<sup>a</sup>+H<sup>g</sup>/m) (Breite der Multiplets je ca. 20 Hz)<sup>[7]</sup>, 8.9–9.4 ppm (2H<sup>c</sup>, 2H<sup>d</sup>+2H<sup>e</sup>/m)<sup>[6]</sup>.

Die Zuordnung der sekundären Protonen macht Gebrauch von der bekannten Tatsache, daß die Kopplungskonstante



- [1] W. Lüttke, A. de Meijere, H. Wolff, H. Ludwig u. H. W. Schröter, Angew. Chem. 78, 141 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 123 (1966).
- [2] O. Bastiansen u. A. de Meijere, Acta Chem. Scand. 20, 516 (1966); vgl. J. Eraker u. Chr. Rømming, ibid. 21, 2721 (1967).
- [3] A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, Angew. Chem. 83, 404 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 417 (1971).
- [4] H. Prinzbach u. D. Stusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 799 (1970).
- [5] W. R. Roth u. B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965).
- [6] Ein Singulett bei  $\tau = 8.7$  ppm ist einer Verunreinigung zuzuschreiben.
- [7] G. Schrumpf u. W. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. 730, 100 (1969).
- [8] A. A. Bothner-By, Advan. Magn. Resonance 1, 195 (1965).
- [9] S. Braun, Dissertation, Universität Göttingen 1970.