

- [161] DAS 1594855 (1967), Hoechst, Erf. G. Rösch, E. Schinzel u. O. Smerz.
 [162] DAS 1086237 (1958), Ciba, Erf. M. Dünnenberger u. A. E. Siegrist.
 [163] DAS 1147232 (1958), Ciba, Erf. M. Dünnenberger, A. E. Siegrist u. E. Maeder.
 [164] DOS 1469227 (1964), Bayer, Erf. H. Harnisch u. R. Raue; DOS 1545846 (1965), Bayer, Erf. H. Harnisch u. R. Raue.
 [165] Brit. Pat. 736452 (1952), Geigy.
 [166] DAS 1089721 (1959), BASF, Erf. H. Balli et al.; DAS 1144280 (1961), BASF, Erf. M. Seefelder u. H. G. Reppe.
 [167] DAS 1445694 (1962), Kodak, Erf. D. G. Hedberg et al.; DAS 1445699 (1963), Kodak, Erf. M. S. Bloom.
 [168] Österr. Pat. 270567 (1965), Ciba.
 [169] A. Reiser et al., J. Am. Chem. Soc. 94, 2414 (1972).
 [170] DAS 1067441 (1957), Ciba, Erf. A. E. Siegrist.
 [171] US-Pat. 2985611 (1956), Am. Cyanamid, Erf. D. W. Hein, R. J. Alheim u. J. J. Leavitt; Jap. Pat. 7001891 (1965), Osaka Seika, Erf. T. Tonegawa u. S. Iono; DDR-Pat. 94998 (1971), J. Liebscher u. H. Hartmann; Jap. Pat. 7138417 (1968), Showa Chem. Ind., Erf. K. Matsui, K. Otaguro u. E. Kobayashi.
 [172] Belg. Pat. 717988 (1967), Hoechst.
 [173] DOS 2344841 (1972), Ciba-Geigy, Erf. K. Weber.
 [174] DAS 1288608 (1963), Sumitomo, Erf. T. Kinoshita.
 [175] DAS 1109177 (1958), Ciba, Erf. M. Dünnenberger, A. E. Siegrist u. E. Maeder.
 [176] DOS 1519486 (1964), Nippon Kayaku, Erf. N. Ono, S. Serizawa u. M. Sumitani.
 [177] Franz. Pat. 1532087 (1966), Hoechst.
 [178] DOS 1594830 (1965), Ciba, Erf. E. Maeder u. A. E. Siegrist.
 [179] DOS 1949334 (1968), Ciba, Erf. E. Matter.
 [180] DAS 1253222 (1962), Ciba, Erf. E. Maeder et al.
 [181] DOS 2237874 (1971), Ciba, Erf. H. R. Meyer.
 [182] DOS 1470289 (1963), Sumitomo, Erf. M. Ohkawa, Y. Yamakawa u. T. Kinoshita.
 [183] Jap. Pat. 6830193 (1965), Nisso Chem. Ind., Erf. G. Hayakawa u. G. Mochizuki.
 [184] DOS 1795157 (1967), Ciba, Erf. E. Matter.
 [185] US-Pat. 3341529 (1964), Am. Cyanamid, Erf. B. G. Buell.
 [186] US-Pat. 3767663 (1970), Am. Cyanamid, Erf. H. X. Kaempfen u. S. County.
 [187] DOS 2230077 (1971), Morton Norwich Prod., Erf. K. J. Hayes.
 [188] US-Pat. 3206468 (1968), Merck Co., Erf. V. J. Grenda.
 [189] DOS 2047998 (1969), Am. Cyanamid, Erf. A. G. Mohan u. R. K. Madison.
 [190] DOS 2159469 (1970), Ciba, Erf. H. Schläpfer.
 [191] DAS 1232922 (1960), Ciba, Erf. M. Dünnenberger et al.
 [192] DAS 1445861 (1961), Hodogaya, Erf. M. Lizecka et al.
 [193] DOS 2003575 (1969), Am. Cyanamid, Erf. H. X. Kaempfen.
 [194] Jap. Pat. 7041629 (1967), Osaka Seika, Erf. S. Jono u. T. Fujino.
 [195] Jap. Pat. 7422929 (1967), Osaka Seika.
 [196] Jap. Pat. 7041630 (1967), Osaka Seika, Erf. S. Jono u. T. Fujino.
 [197] Jap. Pat. 7108785 (1966), Osaka Seika, Erf. K. Tonegawa, S. Seino u. T. Fujino; Jap. Pat. 6920268 (1966), Osaka Seika, Erf.: K. Tonegawa, S. Jono u. T. Fujino.
 [198] Franz. Pat. 1445769 (1964), Ciba.
 [199] DOS 2356611 (1972), Ciba, Erf. H. R. Meyer.
 [200] DOS 2350570 (1972), Ciba, Erf. H. R. Meyer.
 [201] DOS 1594824 (1965), Ciba, Erf. A. E. Siegrist et al.
 [202] DAS 1238874 (1962), Ciba, Erf. A. E. Siegrist et al.
 [203] Brit. Pat. 1115325 (1965), Ciba.
 [204] DOS 1955374 (1969), BASF, Erf. H. Scheuermann.
 [205] DOS 1958778 (1969), BASF, Erf. H. Scheuermann.
 [206] US-Pat. 2089413 (1934), ICI, Erf. C. Praine, J. A. Radley u. L. P. Rendel.
 [207] DRP 746569 (1940), IG Farbenindustrie, Erf. S. Petersen, O. Bayer u. B. Wendt.
 [208] DRP 731558, 752677 (1940), IG Farbenindustrie, Erf. B. Wendt.
 [209] DBP 814902 (1947), ICI, Erf. D. A. W. Adams u. R. H. Wilson.
 [210] DBP 848496 (1949), Ciba, Erf. F. Ackermann; DBP 1183882 (1960), Bayer, Erf. J. Hagemann u. W. Schölermann.
 [211] DBP 1444015 (1963), Bayer, Erf. H. Gold, E. Lehmann u. W. Theuer.
 [212] DRP 752677 (1940), IG Farbenindustrie, Erf. B. Wendt.
 [213] DBP 1119646 (1959), Du Pont, Erf. J. Gessner u. R. C. Seyler.
 [214] DBP 814901 (1947), ICI, Erf. R. H. Wilson; DBP 859313 (1948), GAF, Erf. W. W. Williams u. W. E. Wallace; DBP 870263 (1951), Ciba, Erf. F. Ackermann.
 [215] DBP 1090168 (1957), Bayer, Erf. J. Hagemann, A. Mirowsky u. H. Roos.
 [216] Jap. Pat. 5505983 (1955), Nisso Chem. Ind., Erf. G. Hayakawa.
 [217] Vgl. z. B. DOS 2430624 (1973), Sandoz, Erf. F. Fleck u. H. R. Schmid.
 [218] DBP 1250830 (1965), Bayer, Erf. H. Gold u. E. A. Kleinheidt.
 [219] Brit. Pat. 1174631 (1967), Bayer, Erf. H. Gold u. E. A. Kleinheidt.
 [220] DBP 1096909 (1957), Geigy, Erf. H. Häusermann; DBP 1274063 (1964), Bayer, Erf. O. Berendes, H. Gold u. C.-W. Schellhammer; US-Pat. 3429880 (1965), Geigy, Erf. H. Häusermann; US-Pat. 3518266 (1967), Geigy, Erf. H. Häusermann u. E. Troxler.
 [221] DBP 1249211 (1961), Bayer, Erf. E. Siegel u. H. Gold.
 [222] DAS 1294922 (1964), Ciba, Erf. A. E. Siegrist et al.
 [223] DBP 1273479 (1961), ICI, Erf. J. R. Atkinson u. S. Hartley.
 [224] K.-D. Bode, Tenside Deterg. 12, 69 (1975).
 [225] H. Hefti, Textilveredlung 4, 94 (1969).
 [226] MVC-Report 2: Fluorescent Whitening Agents. Stockholm 1973; vgl. auch F. Coulston, F. Korte, R. Anliker u. G. Müller: Environmental Quality and Safety, Suppl. Bd. 3. Thieme, Stuttgart, im Druck.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Dichlorfluormethansulfenylisothiocyanat

Von Engelbert Kühle, Hermann Hagemann und Linthard Oehlmann[*]

Herrn Professor Siegfried Petersen zum 65. Geburtstag gewidmet

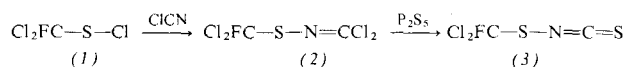
Im Gegensatz zu Acyl-, Imidoyl-, Phosphoryl- und Sulfonylisothiocyanaten sind Sulfenylisothiocyanate unseres Wissens bislang noch nicht bekanntgeworden. Während bei der Umsetzung von Säurechloriden mit den Salzen der Thiocyanssäure im allgemeinen acylierte Isothiocyanate entstehen, versagt diese Methode bei Sulfonyl- und Sulfenylchloriden. Diese Säurechloride reagieren mit Thiocyanaten unter S—S-Verknüpfung zu Sulfonyl- bzw. Sulfenylthiocyanaten.

Sulfonylisothiocyanate sind durch Aufbau einer $\text{SO}_2\text{—N—C—}$ und deren Umwandlung in eine $\text{SO}_2\text{—NCS—}$ Gruppierung leicht zugänglich geworden^[1].

[*] Dr. E. Kühle [+], Dr. H. Hagemann und Dr. L. Oehlmann
 Bayer AG, Zentrale Forschung WHL und Ingenieurabteilung Angewandte Physik
 509 Leverkusen

[*] Korrespondenzautor.

Zur Synthese des Dichlorfluormethansulphenylisothiocyanates (3) wird zunächst Chlorcyan an Dichlorfluormethansulphenylchlorid (1) addiert, wobei Dichlorfluormethansulphenylisocyaniddichlorid (2) entsteht^[2].



Verbindung (2) und P_2S_5 werden in siedendem Xylol bis zur Auflösung des P_2S_5 erhitzt (ca. 24 h). Durch Destillation erhält man eine Fraktion vom $K_p = 64-66^\circ\text{C}/12$ Torr – etwa 50% der eingesetzten Verbindung (2) – die folgende Zusammensetzung hat (GC/MS-Kopplung): 4% Xylol, 81% (2), 10% (3), 2% $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{S}-\text{S}-\text{CFCl}_2$.

Das IR-Spektrum der durch präparative Gaschromatographie abgetrennten reinen Verbindung (3) zeigt eine breite, starke NCS-Bande bei 1940 cm^{-1} (Dichlorfluormethansulphenylthiocyanat: mittelstarke, scharfe Bande bei 2251 cm^{-1}).

Eingegangen am 7. April 1975 [Z 231]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

(1): 2712-93-8 / (2): 39202-34-1 / (3): 55701-56-9.

[1] K. Dickoré u. E. Kühle, Angew. Chem. 77, 429 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 430 (1965).

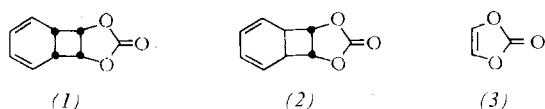
[2] H. Hagemann, DOS 2126540 (1971), Bayer AG.

Photochemische Cycloaddition von Benzol an Vinylencarbonat

Von Hans-Georg Heine und Willy Hartmann^[*]

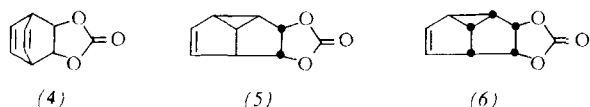
Herrn Professor Siegfried Petersen zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Zusammenhang mit Arbeiten über *cis*-1,2-Cyclobutandiole und Bicyclo[4.2.0]octan-Derivate haben wir uns für die beiden Carbonate (1) und (2) interessiert und als direkten Weg zu diesen noch nicht beschriebenen Verbindungen die Photoaddition von Benzol an Vinylencarbonat (3) untersucht. Singulett-angeregtes Benzol reagiert mit Olefinen unter 1,2-,



1,3- und in geringerem Maß unter 1,4-Addition. Funktionell substituierte Olefine^[1] liefern dabei vorwiegend oder ausschließlich Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-Derivate, so daß man auch für die Photoreaktion von Benzol mit (3) bevorzugt 1,2-Addition erwarten durfte.

Belichtet^[2] man eine 1.0 M Lösung von (3) in Benzol bis zu Umsätzen von 10%, so erhält man jedoch mit einer Gesamtausbeute von 70–80% ein 1:1:5-Gemisch der 1:1-Addukte

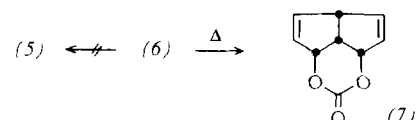


[*] Dr. H.-G. Heine und Dr. W. Hartmann
Zentralbereich Forschung, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der
Bayer AG
4150 Krefeld-Uerdingen

(4) ($F_p = 113-115^\circ\text{C}$), (5) ($F_p = 78-79^\circ\text{C}$) und (6) ($F_p = 79-81^\circ\text{C}$).

Katalytische Hydrierung von (4) unter Aufnahme von zwei Moläquivalenten H_2 und Hydrolyse liefern Bicyclo[2.2.2]octan-*cis*-2,3-diol. Die vollständige Struktur- und Konfigurationszuordnung der beiden Dihydrosemibullvalen-Derivate (5) und (6) folgt zweifelsfrei aus den ^{13}C - und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten^[3].

Die beiden 1,3-Cycloaddukte (5) und (6) verhalten sich bei der Thermolyse unterschiedlich. Während das *exo*-Isomer (5) beim Erhitzen auf $150^\circ\text{C}/\text{N}_2$ unverändert bleibt^[4], lagert sich das *endo*-Isomer (6) unter gleichen Bedingungen in einer Ausbeute von 70–80% in das Sechsringcarbonat (7) vom $F_p = 124-125^\circ\text{C}$ um. *endo*→*exo*-Isomerisierung findet hierbei nicht statt. Die Struktur von (7) geht eindeutig aus dem ^1H -NMR-Spektrum (AA'BB'CC'XY-Typ)^[3] hervor.



Die Valenzisomerisierung von Dihydrosemibullvalenen in Bicyclo[3.3.0]octa-2,7-diene unter Wanderung eines Wasserstoffatoms oder Alkylrestes ist bekannt^[5, 6]. Die Umlagerung (6)→(7) ist unseres Wissens das erste Beispiel einer 1,5-sigmatropen Verschiebung eines funktionellen Substituenten in dieser Verbindungsklasse. Da solche 1,5-sigmatropen Umlagerungen suprafacial verlaufen, wird das unterschiedliche thermische Verhalten von (5) und (6) verständlich.

Die Reaktion von elektronen-angeregtem Benzol mit (3) unter bevorzugter 1,3-Addition ist im Hinblick auf die eingangs erwähnten Ergebnisse mit anderen funktionell substituierten Olefinen überraschend. Auch passen unsere Befunde nicht zu den kürzlich entwickelten Vorstellungen^[1] über die Ursachen der Selektivität photochemischer Cycloadditionen von Benzol, wonach die 1,2-Addition gegenüber der 1,3-Addition dominieren soll, wenn die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$9.6\text{ eV} < I. P._{\text{Olefin}} < 8.65\text{ eV}$$

Demzufolge sollte (3), das ein relativ hohes Ionisationspotential (I. P.) von 10.08 eV ^[7] besitzt, hauptsächlich zu (1) und/oder (2) reagieren.

Wie orientierende Versuche zeigen, entstehen bei Belichtung substituiertter Arene, wie Anisol oder *p*-Xylol, und (3) ebenfalls überwiegend 1,3-Cycloaddukte. Hiermit eröffnet sich ein einfacher Zugang zu präparativ interessanten Ausgangsverbindungen für Reaktionen in der Reihe der Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octene, beispielsweise für die Darstellung substituiertter Semibullvalene.

Eingegangen am 9. Juni 1975 [Z 277]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 872-36-6 / (4): 32342-24-8 / (5): 56030-39-8 / (6): 56086-20-5 / (7): 56030-40-1 / Benzol: 71-43-2.

[1] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, B. Orger u. H. Tyrrell, J. C. S. Chem. Comm. 1974, 334.

[2] Hg-Niederdruckbrenner (70 W) der Firma Gräntzel, Karlsruhe; N_2 , 35°C .

[3] Eine vollständige Diskussion der NMR-Spektren, für deren Aufnahme wir Herrn Dr. D. Wendisch danken, siehe H.-G. Heine, W. Hartmann u. D. Wendisch, noch unveröffentlicht.

[4] Beim Erhitzen auf $200-250^\circ\text{C}$ erleidet (5) unkontrollierte Pyrolyse.

[5] W. R. Roth u. B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965).

[6] R. Srinivasan, Tetrahedron Lett. 1971, 4551.

[7] Aus dem PE-Spektrum bestimmt, für dessen Aufnahme wir Herrn Professor Dr. H. Bock danken.