Zur Synthese des Dichlorfluormethansulfenylisothiocyanates *(3)* wird zunächst Chlorcyan an Dichlorfluormethansulfenylchlorid *(1)* addiert, wobei Dichlorfluormethansulfenylisocyaniddichlorid *(2)* entsteht[2].

$$\underset{(1)}{Cl_2FC{-}S{-}Cl} \xrightarrow{ClCN} \underset{(2)}{Cl_2FC{-}S{-}N{=}CCl_2} \xrightarrow{P_2S_5} \underset{(3)}{Cl_2FC{-}S{-}N{=}C{=}S}$$

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 Kp = 64–66 °C/12 Torr – etwa 50% der eingesetzten Verbindung *(2)* – die folgende Zusammensetzung hat (GC/MS-Kopplung): 4% Xylol, 81% *(2)*, 10% *(3)*, 2% $Cl_2FC{-}S{-}S{-}CFCl_2$.

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

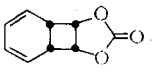
[1] *K. Dickoré* u. *E. Kühle*, Angew. Chem. 77, 429 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 430 (1965).
[2] *H. Hagemann*, DOS 2126540 (1971), Bayer AG.

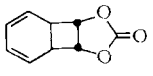
Photochemische Cycloaddition von Benzol an Vinylencarbonat

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-,

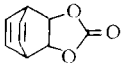

(1)

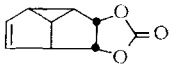

(2)

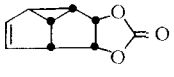
(3)

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


(4)

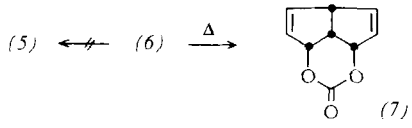

(5)


(6)

(4) (Fp = 113–115 °C), *(5)* (Fp = 78–79 °C) und *(6)* (Fp = 79–81 °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 ^{1}H-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 °C/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 Fp = 124–125 °C um. *endo*→*exo*-Isomerisierung findet hierbei nicht statt. Die Struktur von *(7)* geht eindeutig aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (AA'BB'CC'XY-Typ)[3] hervor.


(7)

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:

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

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 substituierter 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 substituierter 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.

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

[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 °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.