

des Episulfons verzichtet werden. Thermolyse ergab in 33% Ausbeute das symmetrische C₃₆-Olefin 18-Hexatriaconten.

Da die thermische SO₂-Abspaltung hier wie bei den wesentlich weniger stabilen Stilbenepisulfonen **2** (R = Ar) unter Konfigurationserhalt zu den Alkenen führt, sollte deren E/Z-Verhältnis das trans/cis-Verhältnis der Episulfone **2** angeben. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß Triethylamin auf der Episulfon-Stufe epimerisierend wirken kann, wenn acidifizierende Arylreste gebunden sind. Diese schon von Nakayama² vermutete Epimerisierung konnten wir durch Versuche mit 2-Chlor-, 2,4-Dichlor-, 2-Nitro-, und 4-Nitrophenylmethansulfonylchlorid bestätigen.

Tabelle: Umsetzung von prim. Sulfonylchloriden mit Triethylamin in Acetonitril bei -40°C

RCH ₂ SO ₂ Cl		trans:cis ^a	¹ H-NMR ^b		RCH=CHR	E:Z ^c
R	% d.Th.(Rohprod.)		δ(CHSO ₂)		% d.Th.	
			trans	cis		
<u>a</u>	H	43 ^d , 64 ^e	3.16(s)		f	
<u>b</u>	CH ₃	95	52:48	2.87(m) 3.43(m)	f	
<u>c</u>	CH ₃ (CH ₂) ₆	88	69:31	2.72(m) 3.23(m)	76	70:30
<u>d</u>	CH ₃ (CH ₂) ₁₆	f, g			33	
<u>e</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	90	76:24	2.9-3.5(m) ^h	76	75:25
<u>f</u>	Cyclohexyl	91	95:5	2.65(m) 3.08(m)	57	95:5
<u>g</u>	C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂	58	100:0	3.37(s)	57	100:0
<u>h</u>	C ₆ H ₅	f	55:45		95	55:45
<u>i</u>	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	f			64	100:0
<u>k</u>	2-NO ₂ -C ₆ H ₄	f			57	100:0

^a nach ¹H-NMR, ¹³C-NMR

^b im Gemisch gemessen (CDCl₃/TMS)

^c nach ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GC

^d i-Pr₂NEt statt Et₃N

^e in Et₂O statt MeCN bei 0°C

^f nicht isoliert

^g in CH₂Cl₂ statt MeCN

^h Signalüberlagerung (CHSO₂, CH₂)

Literatur:

1. E. Wedckind, D. Schenk, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1911, **44**, 198.
2. J. Nakayama, M. Tanuma, Y. Honda, M. Hoshino, Tetrahedron Lett. 1984, **25**, 4553.
3. N. H. Fischer, Synthesis 1970, 393 und dort angegebene Literatur.
4. G. Opitz, D. Bücher, Tetrahedron Lett. 1966, **43**, 5263.
5. G. P. Startseva, P. E. Matkovskii, M. P. Gerasina, M. A. Brikenshtein, Neftekhimiya, 1980, **20**, 827; Chem. Abstr. 1981, **94**, 156212.
6. J. Blum, Y. Becker, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1972, 982.
7. H. Dannenberg, K.-F. Hebenbrock, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 1965, **342**, 199.
8. B. Akermarck, A. Ljungqvist, J. Organomet. Chem. 1978, **149**, 97.

(Received in Germany 1 March 1989)