


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 Episulfonstufe 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)