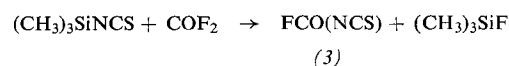


Gleichzeitig entstehen Zersetzungsprodukte, die offenbar auf intermediär gebildetes Carbonyldiisothiocyanat zurückzuführen sind. (3) ist eine wasserklare Flüssigkeit ($F_p = -74^\circ\text{C}$, $K_p = 65,6^\circ\text{C}$), die sich beim Aufbewahren gelblich verfärbt. Die Verbindung wurde durch Analyse und Massenspektrum identifiziert [$m/e = 105$ (Molekülion), 73 $\text{FCO}(\text{NC})$, 47 COF , 28 CO]. Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 2049 (sst), 1961 (sst), 1848 (sst), 1232 (sst), 1010 (sst), 759 (m), 689 (m) und 635 cm^{-1} (m) [3a]. Der Dampfdruckkurve entspricht die Gleichung

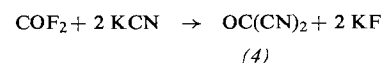
$$\log p = -1697,7/T + 7,89$$

(Troutonkonstante 25,7). Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $-16,3\text{ ppm}$ (bezogen auf CFCl_3 als äußeren Standard, -40°C).

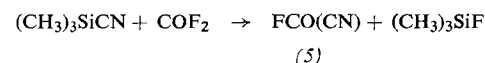
(3) wurde mit quantitativer Ausbeute auch durch Umsetzung von Trimethylsilylisothiocyanat mit Carbonyldifluorid bei 50°C im Autoklaven erhalten.



Beim Einleiten von Carbonyldifluorid in eine Lithiumchlorid/Kaliumchlorid-Schmelze ($\text{LiCl}:\text{KCl} = 58:42\text{ Mol-}\%$) bei 400°C , in der 10 Gew.-% Kaliumcyanid gelöst sind, bildet sich mit geringer Ausbeute Carbonyldicyanid (4) [4].



Die Darstellung des ebenfalls erwarteten Fluorcarbonylcyanids (5) [5] gelang dagegen nur durch Reaktion von Trimethylsilylcyanid mit Carbonyldifluorid.



Die Ausbeute beträgt bei Zimmertemperatur im Autoklaven nur 26 %. (5) ist eine wasserhelle Flüssigkeit ($F_p = -85^\circ\text{C}$, $K_p = -14,4^\circ\text{C}$). Das Molgewicht wurde nach Dumas und durch Massenspektrum bestimmt. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $-47,5\text{ ppm}$ (gegen CFCl_3 als äußeren Standard, -40°C). Das IR-Spektrum zeigt Absorptionen bei 2232 (st), 1852 (sst), 1156 (sst), 822 (m), 728 (m) und 547 cm^{-1} (m) [3a]. Die Dampfdruckkurve wird durch die Gleichung

$$\log p = -1464/T + 8,54$$

wiedergegeben (Troutonkonstante 25,9).

Eingegangen am 14. Juli 1967 [Z 568]

[*] Dipl.-Chem. W. Verbeek und Priv.-Doz. Dr. W. Sundermeyer
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] E. Nachbaur, Mh. Chem. 97, 361 (1966).

[2] Vgl. auch O. Glemser, U. Biermann u. M. Fild, Chem. Ber. 100, 1082 (1967).

[3] A. Haas u. H. Reinke, Angew. Chem. 79, 687 (1967). Herrn Dr. Haas danken wir für Zusammenarbeit und Diskussionen.

[3a] st = stark, sst = sehr stark, m = mittel.

[4] R. Malachowski, L. Jurkiewicz u. J. Wojtowicz, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1012 (1937).

[5] Vgl. C. W. Tullock u. D. D. Coffman, J. org. Chemistry 25, 2016 (1960).

Thermisches und photochemisches Verhalten eines [16]Annulens

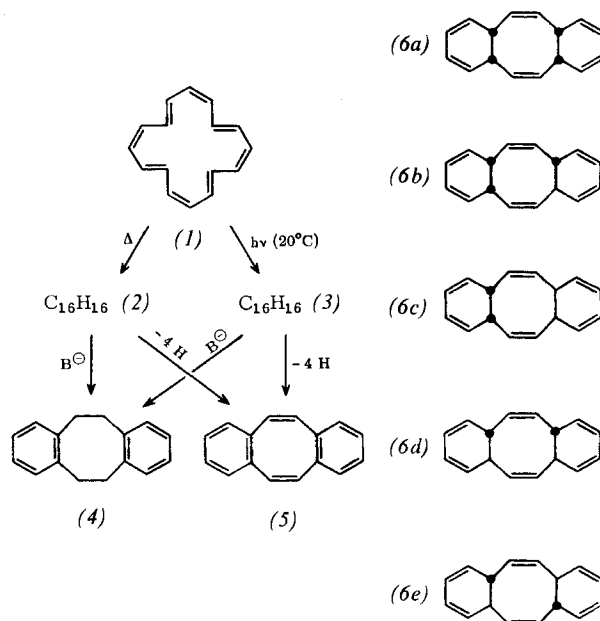
Von G. Schröder, W. Martin und J. F. M. Oth [1*]

Durch Photolyse des Cyclooctatetraen-Dimeren vom $F_p \approx 53^\circ\text{C}$ [1,2] läßt sich das [16]Annulen (1) im Grammaßstab [3] synthetisieren. (1) verändert sich sowohl beim Erwärmen als auch unter dem Einfluß von UV-Licht in charakteristischer Weise. Beim Erwärmen [4] lagert sich (1) in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Aceton, CS_2) mit Ausbeuten über 90 % in ein Öl $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ (2) [5] um, das dünnstschicht-chromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan, Benzol oder CS_2) einheitlich ist.

Im UV-Bereich [6] absorbiert (2) bei $\lambda_{\text{max}} = 261\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4900$). Das NMR-Spektrum [6] ist außergewöhnlich komplex und zeigt zwölf olefinische ($\tau = 4,0-5,1$) und vier aliphatische ($\tau = 5,8-7,5$) Protonen an. Die katalytische Hydrierung über Pd/C brachte bislang keine eindeutigen Resultate. Die Verbindung ist sowohl gegen Sauerstoff als auch gegen Säuren sehr empfindlich.

UV-Licht läßt eine Lösung von (1) in Äther bei 0°C selbst bei längeren Einstrahlungszeiten (mehrere Tage) unverändert. Bei 20°C erhält man dagegen ein Photoisomer $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ (3) [5], $F_p = 92^\circ\text{C}$. Bestrahlt man 2 g (1) in 350 ml Äther 30 Std. mit einem Philips-Hochdruckbrenner HPK 125 W, so isoliert man 0,8 g reines (3). Im UV-Spektrum [6] besitzt (3) ein von mehreren Schultern und Nebenmaxima flankiertes Hauptmaximum bei $261\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8500$). Das NMR-Spektrum [6] zeigt zwölf olefinische (Multiplett um $\tau = 4,45$) und vier aliphatische (Pseudosingulett bei $\tau = 6,8$) Protonen an. Die katalytische Hydrierung über Pd/C liefert $\text{C}_{16}\text{H}_{28}$ [5].

Sowohl (2) als auch (3) geben bei der Behandlung mit $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ in Dimethylsulfoxid 5,6,11,12-Tetrahydrodibenzo[a,e]cyclooctatetraen (4) [5,7], bei der Dehydrierung mit Chloranil Dibenzo[a,e]cyclooctatetraen (5) [5,7] (Ausbeuten jeweils 60–70 %).



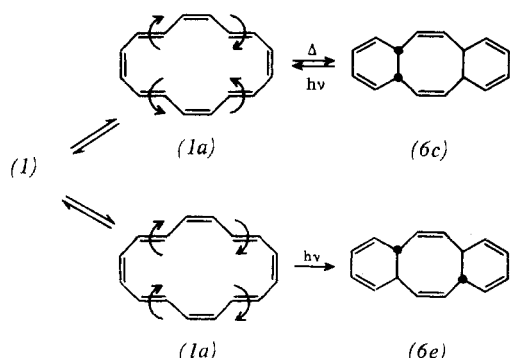
(2) und (3) sind also 4a,6a,10a,12a-Tetrahydrodibenzo[a,e]-cyclooctatetraene (6), die sich nur in ihrer Stereochemie unterscheiden können. Fünf Stereoisomere (6a) – (6e) kommen in Betracht.

Welche Stereoisomere liegen vor? – (2) und (3) sollten als Cyclohexa-1,3-dien-Systeme Diels-Alder-Addukte bilden. Aus (3) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADE) entsteht bei $30-40^\circ\text{C}$ überraschend leicht ein Diaddukt $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_8$ [5], $F_p = 232^\circ\text{C}$ (Ausbeute $> 90\%$). Nur in sehr verdünnten Lösungen und mit einem mehrfachen Überschuß an (3) [z.B. 5,1 g (3), 1,3 g ADE in 130 ml Benzol] erhält

man bei 65 °C mit Ausbeuten um 48 % [bezogen auf umgesetztes (3)] ein Monoaddukt $C_{22}H_{22}O_4$ [5], $F_p = 93-94$ °C. In den NMR-Spektren von Mono- und Diaddukt beobachtet man bei $\tau = 6,2$ für die Methylprotonen der Estergruppen zwei Singulets gleicher Intensität, die ca. 1,2 Hz voneinander getrennt sind. Dieser Befund erlaubt es, die Stereoisomere (6a), (6b) und (6c) auszuschließen. Bei den ADE-Addukten von (6a) und (6c) wären für die Methylprotonen ein Singulett, beim Addukt von (6b) mehrere Singulets zu erwarten. Die Entscheidung für das Photoisomer (3) hat also zwischen (6d) und (6e) zu fallen. Hier hilft die Beobachtung weiter, daß die Bildung des Diadduktes gegenüber der des Monoadduktes wesentlich bevorzugt ist, was nur mit der all-*trans*-Konfiguration der Brückenkopfprotonen (6e) zu vereinbaren ist. Das Photoisomer (3) ist somit mit (6e) identisch.

Das Thermoisomer (2) reagiert mit ADE nicht in übersichtlicher Weise. Dieser negative Befund läßt sich nur mit (6c) vereinbaren [8]. Modellbetrachtungen zeigen, daß sich die beiden nach obenweisenden H-Atome in der Konformation mit ebenen Sechsringen mit ihren Wirkungsquerschnitten in die π -Orbitale des anderen Sechsrings hineinbohren. Das Molekül wird also diese energiereiche Konformation, die Voraussetzung für eine Diels-Alder-Reaktion ist, meiden.

Das Verhalten des [16]Annulens beim Erwärmen und bei der UV-Bestrahlung läßt sich mit Hilfe der Woodward-Hoffmann-Regel [9] ordnen und verstehen.



(1) zeigt große konformative Beweglichkeit [1]. Das Gleichgewicht zwischen (1) und (1a) wird ohne weiteres verständlich. Die electrocyclischen Reaktionen in den beiden cisoiden Triensystemen in (1a) verlaufen thermisch disrotatorisch, photochemisch conrotatorisch. Das Molekül durchläuft von (1a) nach (6c) bzw. von (1a) nach (6e) zwei electrocyclische Reaktionen. Für den zweiten Reaktionsschritt gibt es zwei Möglichkeiten: Er kann relativ zum ersten gleich- oder gegensinnig erfolgen. Der gegensinnige Ablauf dominiert. Wir können allerdings nicht entscheiden, ob die thermisch oder photochemisch ausgelösten electrocyclischen Reaktionen im [16]Annulen synchron oder asynchron verlaufen.

Eingegangen am 14. Juli 1967 [Z 569]

[*] Priv.-Doz. G. Schröder und Dipl.-Chem. W. Martin
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee
Dr. J. F. M. Oth
Union Carbide European Research Associates
Brüssel 18 (Belgien)

[1] G. Schröder u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters 1966, 4083.

[2] G. Schröder u. W. Martin, Angew. Chem. 78, 117 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 130 (1966).

[3] Es ist zweckmäßig, die Photolyse von $C_{16}H_{16}$, $F_p = 53$ °C, bei 0 °C auszuführen. Dabei erhöht sich — unter sonst gleichen Bedingungen [1] — die Ausbeute an reinem (1) auf ca. 60 %.

[4] Bei 20 °C beträgt die Halbwertszeit von (1) in Benzol 44 Std. Für die Reaktion (1) \rightarrow (2) fanden wir: Aktivierungsenergie $E_a \approx 22$ kcal/mol, Reaktionsenthalpie $\Delta H \approx -9,0$ kcal/mol.

[5] Von dieser Verbindung liegen zufriedenstellende C,H-Analysenwerte vor.

[6] Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK-2-Gerät und in n-Hexan, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60-Ge-

rät und in CCl_4 bzw. CS_2 mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

[7] Nach Schmelzpunkt und spektralen Daten identisch mit authentischem Material; (4): L. F. Fieser u. M. M. Pechet, J. Amer. chem. Soc. 68, 2577 (1946); (5): M. Avram, D. Dinn, G. Mateescu u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 93, 1789 (1960).

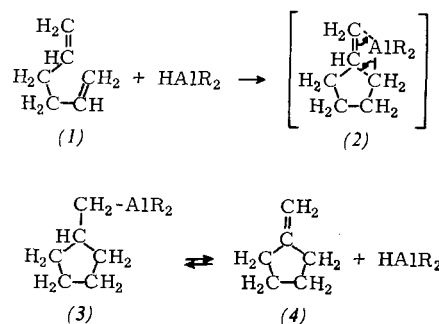
[8] Nach der Photolyse von (6c) in Äther (20 °C) konnten wir bisher (1) und (6e) je mit ca. 10 % Ausbeute nachweisen.

[9] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).

Diäthyl-5-hexenylaluminium-Äther [1]

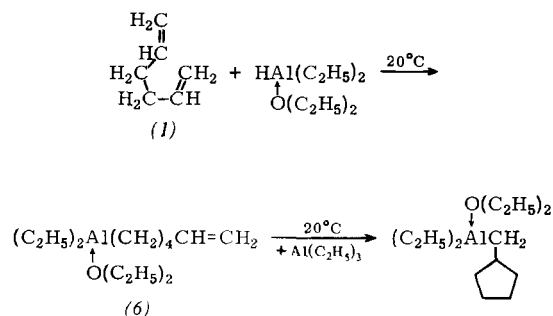
Von R. Rienäcker und G. F. Göthel[*]

Bei der Umsetzung von Dialkylaluminium-hydrid mit 1,5-Hexadien (1) erhielten Ziegler und Gellert [2] Cyclopentylmethyl-dialkylaluminium (3) und Methylencyclopentan (4). Diese Cyclisierung von (1) läßt sich als intramolekulares Analogon der Dimerisierung von α -Olefinen auffassen [3].



Das als erste Zwischenstufe postulierte Dialkyl-5-hexenylaluminium (2) konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Wir fanden, daß der Ringschluß auch bei tiefen Temperaturen sehr viel schneller erfolgt als die Anlagerung von Dialkylaluminium-hydrid an endständige Doppelbindungen. So erhielten wir bei der Umsetzung von Diäthylaluminium-hydrid (5) mit einem Überschuß von (1) bei 0 °C (Versuch a) und Hydrolyse als C_6 -Kohlenwasserstoff neben nicht umgesetztem (1) fast ausschließlich Methylcyclopentan.

Führt man jedoch die Reaktion mit dem Äther-Addukt von (5) durch (20 °C), so findet kein Ringschluß statt, und man kann Diäthyl-5-hexenylaluminium-Äther (6) isolieren (Versuch b). Das IR-Spektrum dieses Produktes zeigt eine intensive Absorption bei 1638 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$), die im IR-Spektrum der Verbindung aus Versuch a fehlt. Offenbar wird durch Besetzen der Oktettlücke des Aluminiums im Diäthyl-5-hexenylaluminium durch ein einsames Elektronenpaar des Äthers die intramolekulare Cyclisierung verhindert oder stark zurückgedrängt.



In einem dritten Versuch (Versuch c) wurde (6) durch Zusatz von katalytischen Mengen $Al(C_2H_5)_3$ bei Raumtemperatur (geringe Wärmetönung) quantitativ in (3) ($R = \text{Äthyl}$) übergeführt (IR-Spektrum: keine Vinylabsorption). Der Ringschluß tritt nach Austausch von Äthermolekülen zwischen (3) und $Al(C_2H_5)_3$ ein.