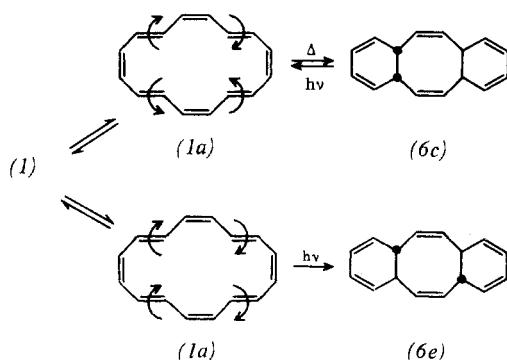


man bei 65 °C mit Ausbeuten um 48 % [bezogen auf umgesetztes (3)] ein Monoaddukt $C_{22}H_{22}O_4$ ^[5], $F_p = 93-94$ °C. In den NMR-Spektren von Mono- und Diaddukt beobachtet man bei $\tau = 6,2$ für die Methylprotonen der Estergruppen zwei Singulets gleicher Intensität, die ca. 1,2 Hz voneinander 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 oben weisenden H-Atome in der Konformation mit ebenen Sechsringen mit ihren Wirkungsquerschnitten in die π -Orbitale des anderen Sechsringes 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 konformativale Beweglichkeit^[11]. Das Gleichgewicht zwischen (1) und (1a) wird ohne weiteres verständlich. Die elektrocyclischen 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 elektrocyclische 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 elektrocyclischen 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-Wilstätter-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).

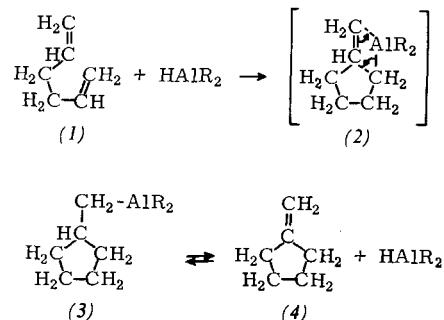
[8] Nach der Photolyse von (6c) in Äther (20 °C) konnten wir bisher (1) und (6e) je mit ca. 10 % Ausbeute nachweisen.

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

Diäthyl-5-hexenylaluminium-Äther^[1]

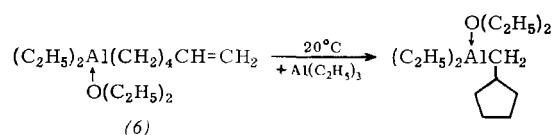
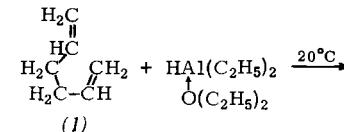
Von R. Rienäcker und G. F. Göthel^[*]

Bei der Umsetzung von Dialkyaluminium-hydrid mit 1,5-Hexadien (1) erhielten Ziegler und Gellert^[2] Cyclopentylmethyl-dialkyaluminium (3) und Methylencyclopantan (4). Diese Cyclisierung von (1) läßt sich als intramolekulare Analogon der Dimerisierung von α -Olefinen auffassen^[3].



Das als erste Zwischenstufe postulierte^[3] 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 Dialkyaluminium-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 Methylencyclopantan.

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} ($\text{v}_{\text{C}=\text{C}}$), die im IR-Spektrum der Verbindung aus Versuch a fehlt. Offenbar wird durch Besetzen der Okettlücke 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.

Zusammensetzung der C₆-Kohlenwasserstoffe des hydrolysierten Reaktionsgemisches ohne Berücksichtigung des überschüssigen (1). Gaschromatographische Analyse (Mol-%).

Versuch	a	b	c
n-Hexan	1,9	6,2	6,3
1-Hexen	4,1	92,7	0,2
Methylcyclopentan	94,0	1,1	93,5

Die Oxidation^[4] von (6) mit Luft bei Raumtemperatur und anschließende Hydrolyse lieferten 5-Hexen-1-ol, $K_p = 60^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4355$ ($n_D^{20} = 1,4355$ ^[5]). Aus (3) erhielten wir auf gleiche Weise Cyclopentylmethanol, $K_p = 87^\circ\text{C}/36 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4578$ ($n_D^{20} = 1,4552$ ^[6]).

Eingegangen am 13. Juli 1967 [Z 570]

[*] Dr. R. Rienäcker und Dr. G. F. Göthel
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

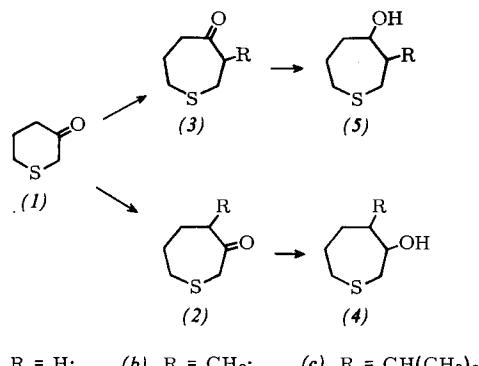
- [1] G. F. Göthel, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1966.
[2] K. Ziegler, Angew. Chem. 68, 729 (1956).
[3] K. Ziegler in H. Zeiss: Organometallic Chemistry. Reinhold Publishing Corp., New York 1960, S. 234.
[4] K. Ziegler, F. Krupp u. K. Zosel, Angew. Chem. 67, 425 (1955).
[5] G. Zweifel, K. Nagase u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 84, 183 (1962).
[6] N. Turkiewicz, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1060 (1939).

Transannulare 1,4-Wasserstoffbrücken in Thiepanolen^[1]

Von R. Borsdorf, H. Kasper und H.-D. Repp [*]

Nach Lüttringhaus et al.^[2] kann sich in Thianolen (Thiacyclohexanolen) eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen OH-Gruppe und Schwefel nur dann bilden, wenn sich diese in 1,3-Stellung befinden. Wir fanden, daß sich in Thiepanolen (Thiacycloheptanolen) eine Wasserstoffbrücke zwischen Schwefel und OH-Gruppe auch dann bildet, wenn diese in 1,4-Stellung stehen.

Durch Ringerweiterung^[3] von Thian-3-on (1) mit Diazomethan, -äthan oder -isobutan erhielten wir Gemische der 4-Alkylthiepan-3-one (2) und 3-Alkylthiepan-4-one (3).



(a), R = H; (b), R = CH₃; (c), R = CH(CH₃)₂

Durch Destillation an einer Drehbandkolonne wurden (2) und (3) getrennt. Reduktion mit LiAlH₄ führte zu den Alkoholen (4) und (5). Mit R = CH₃ und CH(CH₃)₂ entstand bei der Reduktion ein Gemisch von *cis-trans*-isomeren Alkoholen, aus dem durch Chromatographie mit Benzol/Essigester an Silicagel die reinen *cis*-Isomeren isoliert wurden.

Die Verbindungen (4a) und (5a) haben im IR-Spektrum (in CCl₄, $< 10^{-2} \text{ mol/l}$) je 2 ν_{O-H}-Banden, (4a) bei 3623 und 3489 cm⁻¹, (5a) bei 3623 und 3496 cm⁻¹, was zeigt, daß in beiden Fällen ein Gleichgewicht zwischen einer transannular assoziierten (niedrige Frequenz) und einer nicht assoziierten Konformation (höhere Frequenz) vorliegen muß.

Bei *cis*-(4b), *cis*-(5b), *cis*-(4c) und *cis*-(5c) ist der Anteil der transannular assoziierten Konformation wesentlich größer als bei (4a) und (5a). Durch den zur Hydroxygruppe benachbarten, *cis*-ständigen Alkylrest wird also die quasi-axiale Stellung der OH-Gruppe begünstigt, die nach Modellbetrachtungen zur transannularen Assoziation notwendig ist.

Eingegangen am 13. Juli 1967 [Z 571]

[*] Dr. habil. R. Borsdorf, Dipl.-Chem. H. Kasper und Dipl.-Chem. H.-D. Repp
Institut für Organische Chemie der Universität
DDR 701 Leipzig, Liebigstraße 18

[1] VI. Mitteilung über „Sieben- und Achtringverbindungen“. V. Mitteilung: R. Borsdorf u. B. Olesch, J. prakt. Chem., im Druck.

[2] A. Lüttringhaus, S. Kabuss, H. Prinzbach u. F. Langenbacher, Liebigs Ann. Chem. 653, 195 (1962).

[3] Reaktionsbedingungen: „in situ“-Methode.

rac-Dicyanocobalt(III)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrin^[**]

Von I. Felner, A. Fischli, A. Wick, M. Pesaro, D. Bormann, E. L. Winnacker und A. Eschenmoser [*]

In unseren früheren Arbeiten über die Synthese von Corrinkomplexen hatte das Enamid (1) als Vorläufer für den Ring C von Nickel(II)- und Cobalt(III)-Komplexen des *rac*-7,7,12,12,19-Pentamethylcorrins gedient^[11]. Seither konnten Methoden entwickelt werden, welche die Verwendung dieses leicht zugänglichen Enamids als Vorläufer nicht nur des

