

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

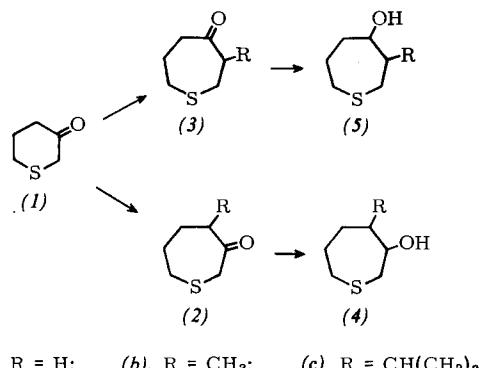
- [1] G. F. Göthel, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1966.
[2] K. Ziegler, Angew. Chem. 68, 729 (1956).
[3] K. Ziegler in H. Zeiss: Organometallic Chemistry. Reinhold Publishing Corp., New York 1960, S. 234.
[4] K. Ziegler, F. Krupp u. K. Zosel, Angew. Chem. 67, 425 (1955).
[5] G. Zweifel, 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.

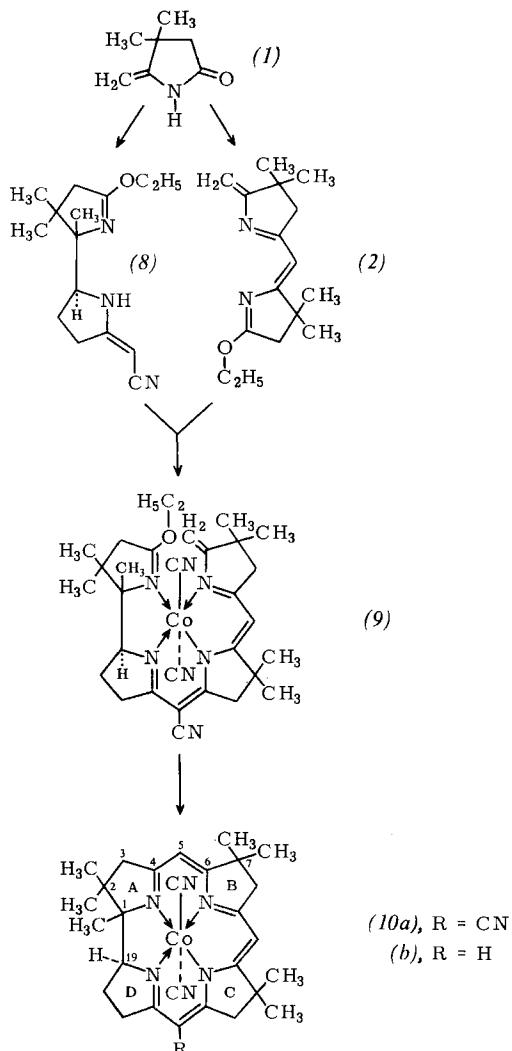
[2] A. Lüttringhaus, S. Kabuss, H. Prinzbach u. F. Langenbacher, Liebigs Ann. Chem. 653, 195 (1962).

[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 [*]

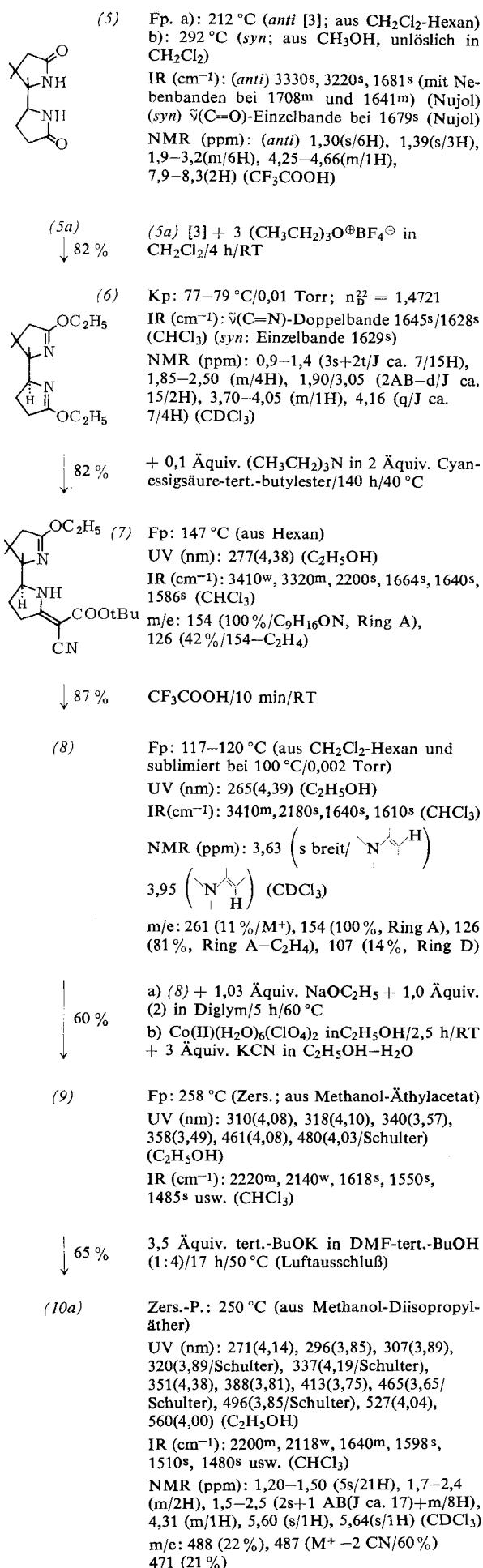
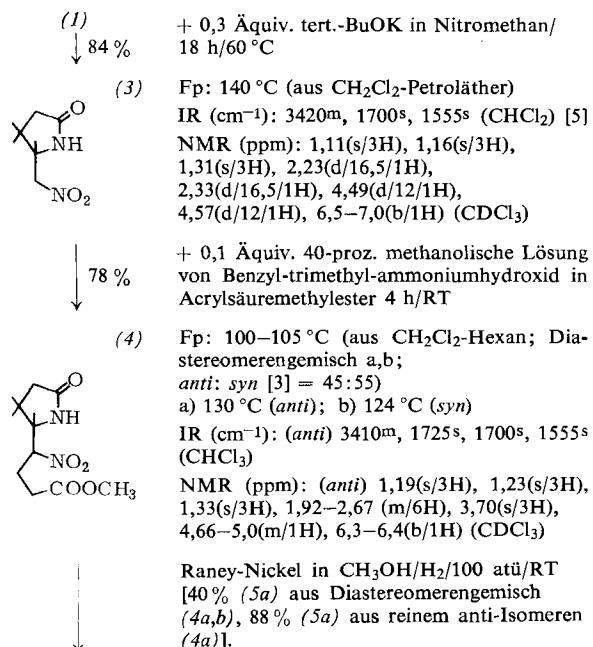
In unseren früheren Arbeiten über die Synthese von Corrinkomplexen hatte das Enamid (1) als Vorläufer für den Ring C von Nickel(II)- und Cobalt(III)-Komplexen des *rac*-7,7,12,12,19-Pentamethylcorrins gedient^[11]. Seither konnten Methoden entwickelt werden, welche die Verwendung dieses leicht zugänglichen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



Ringes C, sondern auch der Ringe A und B^[2] von entsprechend methylierten Corrinderivaten ermöglichen. Wie teilen hier die Darstellung des (A–D)-Zwischenproduktes (8) mit. Durch zweistufige Kondensation dieser Verbindung mit der bereits früher^[1] verwendeten Komponente (2) sind nunmehr Cobalt(III)-corrin-Komplexe des Typs (10) leicht zugänglich. Den Anstoß zur Ausarbeitung der Reaktionsfolge (1) → (3) → (8) hatte die Beobachtung gegeben, daß sich Nitromethan in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat sehr leicht und praktisch quantitativ mit dem Enamid (1) umsetzt. Das Produkt (3) entsteht zweifellos durch nucleophile Addition des deprotonierten Nitromethans an das N-Acylketimin-Tautomer des Enamids^[***]. Das bei der Michael-Addition von (3) an Acrylsäuremethylester sich bildende Diastereomerengemisch (4a,b) ist das Resultat thermodynamischer Kontrolle; die durch fraktionierende Kristallisation trennbaren Isomere (4a) und (4b) äquilibrieren unter den Additionsbedingungen zum gleichen Diastereomerengemisch. Da sich die entsprechenden diastereomeren Dilactame (5a) und (5b) auf Grund unterschiedlicher Löslichkeiten sehr leicht trennen lassen, wird für präparative Zwecke das Gemisch (4a,b) direkt katalytisch hydriert. In der vom tiefer schmelzenden Dilactam-Isomer (5a) aus fortgeführten Stufenfolge (5a) → (8) wiederholen sich früher^[1a,c] ausgearbeitete Reaktionstypen. Die strukturelle Selektivität des Kondensationsschrittes (6) → (7) erklärt sich aus sterischen Gründen; die Konstitution des Produktes (7) ist durch das Massenspektrum eindeutig belegt. Wie bei Verbindungen dieses Typs üblich^[1], liegt das (A–D)-Zwischenprodukt (8) in Lösung als (1:1)-Gemisch der beiden Isomere mit diastereomerer Anordnung der Substituenten an der Doppelbindung vor.

Die Zuordnung der *anti*-Konfiguration^[3] zum tiefer schmelzenden Dilactam-Isomer (5a) bleibt vorläufig ohne Beweis. Ursprünglich war sie auf Grund des IR-spektroskopischen Vergleichs mit bereits bekannten *anti*- und *syn*-Dilactamen des gleichen Typs^[1a,c] getroffen worden^[4]; gestützt ist sie indessen vor allem durch die Tatsache, daß der aus dem tiefer schmelzenden Dilactam (5a) sich ableitende Dicyanocobalt(III)-Komplex (9) zu einem Dicyanocobalt(III)-corrin-Komplex cyclisiert werden kann, dessen UV-, IR- und NMR-spektroskopische Daten denen authentischer 1,19-*anti*-Dicyanocobalt(III)-corrin-Komplexe^[1b,c] exakt entsprechen.

Die Kondensation (8) + (2) und anschließende Komplexbildung zu (9), die Cyclisierung zu (10a) sowie die hydrolytische Entfernung der chromophorgebundenen Cyangruppe zu dem im Titel benannten Corrin-Komplex (10b) folgen den früher^[1b,c] in der Tetra- und Pentamethylreihe gemachten Erfahrungen.



↓ 86 % 0.1 N HCl–H₂O, 40 h/230 °C (unter N₂)

(10b) Fp: 270 °C (Zers.; aus CHCl₃-Hexan)
UV (nm): 268(4,01), 286(3,77), 296(3,85),
310(3,82), 338(4,09/Schulter), 353(4,41),
384(3,50), 406(3,51), 487(3,66), 521(3,86),
559(3,96) (C₂H₅OH)
IR (cm⁻¹): 2118w, 1635w, 1597s, 1571s, 1518s,
1500s, usw. (CHCl₃)
NMR (ppm): 1,24/1,31 (2s/21H), 1,5–2,3
(m/2H), 1,45–3,30 (2s+1 AB (J ca. 17) + m/8H),
4,10–4,40 (m/1H), 5,40 (s/1H), 5,44 (s/1H),
5,56 (s breiter / 1H) (CDCl₃)
m/e: 463 (33 %), 462 (100 %/M⁺–2 CN),
466 (52 %/M⁺–2 CN–CH₄)

eingegangen am 17. Juli 1967 [Z 567a]

[*] I. Felner-Caboga, Dipl.-Ing.-Chem. ETH, A. Fischli,
Dipl.-Ing.-Chem. ETH, Dr. A. Wick, Dr. M. Pesaro,
Dr. D. Bormann, E. L. Winnacker, Dipl.-Ing.-Chem. ETH,
und Prof. A. Eschenmoser
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule
CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 6

[**] Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. D. B. dankt der Firma Givaudan u. Co., Genf, für eine „Bourse Givaudan“.

[***] Anmerkung bei der Korrektur: Über eine ähnliche Reaktion hat J. W. Cornforth am Corrin-Symposium in Nottingham (17. bis 19. Juli 1967) berichtet.

[1] a) E. Bertele, H. Boos, J. D. Dunitz, F. Elsinger, A. Eschenmoser, I. Felner, H. P. Gribi, H. Gschwend, E. F. Meyer, M. Pesaro u. R. Scheffold, Angew. Chem. 76, 393 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 490 (1964).

b) A. Eschenmoser, R. Scheffold, E. Bertele, M. Pesaro u. H. Gschwend, Proc. Roy. Soc. (London) A 288, 306 (1965).

c) M. Pesaro, I. Felner-Caboga u. A. Eschenmoser, Chimia 19, 566 (1965).

[2] P. Wehrli u. D. Miljkovic, unveröffentlicht.

[3] Wasserstoff und Methylgruppe an den Ringverknüpfungsstellen *anti* in der Konformation mit *syn*-planarer Anordnung der beiden Stickstoffatome.

[4] I. Felner, Dissertation, ETH Zürich, 1967.

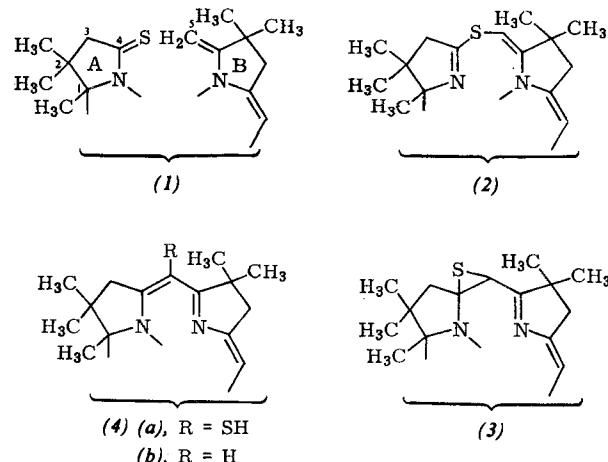
[5] RT = Raumtemperatur; UV-Daten: log ε-Werte in Klammern; IR-Daten: rel. Intensitäten s = stark, m = mittel, w = schwach. NMR-Daten: δ-Werte bezogen auf δ(Tetramethylsilan) = 0; s = Singulett, d = Dublett (Absolutwerte der Kopplungskonstanten J in Hertz), t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett, b = breites Signal. Massenspektrum: rel. Intensitätswerte in Klammern. Die Verbindungen (3)–(10b) ergaben korrekte Verbrennungsanalysenwerte. Eine detaillierte Beschreibung der Reaktionsfolge (3) → (8) findet sich bei [4].

Ein synthetischer Zugang zu metallfreien Corrinen [**]

Von A. Fischli und A. Eschenmoser [*]

Cobaltfreie corrinoide Verbindungen sind kürzlich aus photosynthetisierenden Bakterien isoliert worden [1]. Weder bei Cobalt-corrin-Komplexen natürlicher, noch bei solchen synthetischer Herkunft ist es indessen gelungen, das Cobalt unter Erhaltung des Ligandsystems solvolytisch oder reduktiv zu entfernen [2]. Der von uns zur Synthese von Corrin-Komplexen bisher beschrittene Weg [3] erfordert in der abschließenden Cyclisierungsstufe die Matrizenwirkung von nachträglich nicht mehr entfernbaren Metall-Ionen wie Cobalt(II) und Nickel(II), welche mit dem zu cyclisierenden, vierzähligen Ligandsystem robuste, planare Komplexe bilden [4]. Am Beispiel der Darstellung des *rac*-1,2,2,7,7,12,12-Heptamethyl-15-cyancorrin-hydrochlorids (9) beschreiben wir hier ein modifiziertes Cyclisierungsverfahren, das erstmals die Synthese metallfreier Corrine ermöglicht.

Das Verfahren stützt sich auf ein in unserem Laboratorium in anderem Zusammenhang entwickeltes, neuartiges Kondensationsprinzip zum Aufbau vinyloger Amidinsysteme [6]. Für den vorliegenden Fall illustrieren die Formelbilder (1) → (4) das Konzept.



Die beiden Kondensationszentren C-4 und C-5 [vgl. (1)] werden vorerst durch eine Schwefelbrücke verknüpft [vgl. (2)], und anschließend wird das verbrückte System über ein hypothetisches Zwischenprodukt des Typs (3) zu (4a) isomerisiert, oder zu (4b) entschwefelt. Im Unterschied zur basisen-induzierten Cyclisierung nach dem Iminoester-Verfahren [7] setzt die Überbrückung mit Schwefel keine Fixierung des Ligandsystems in einem robusten Metall-Komplex voraus, sondern läßt sich am labilen Zink(II)-Komplex durchführen; das Zink-Ion kann aus dem cyclisierten Corrin-Komplex acidolytisch sehr leicht entfernt werden. Das Reaktions-schema (5) → (9) orientiert über die experimentellen Daten.

Der Versuch, das tetracyclische Kondensationsprodukt (5) [8] durch säurekatalysierte Reaktion mit Schwefelwasserstoff in das entsprechende Thiolactam-Derivat des Typs (1) umzuwandeln und letzteres als Zink-Komplex zu isolieren, ergab das kristallisierte makrocyclische Isomer (6), dessen Konstitution sich vor allem im NMR-Spektrum (acht Methylgruppen, ein Vinylproton) zu erkennen gibt. Die ohne Isolierung der Zwischenprodukte durchgeführte Operationsfolge, nämlich a) Oxidation mit Benzoylperoxid in Gegenwart von Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur, b) Erwärmen mit Trifluoressigsäure in Dimethylformamid in Gegenwart von Äthylendiamintetraessigsäure und c) Nachkomplexierung mit Zink(II)-perchlorat lieferte nach Chromatographie an Silicagel das als Chlorid kristallisierte Zink(II)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethyl-5-mercaptop-15-cyancorrin (7) neben geringeren Mengen des bereits entschwefelten Komplexes (8). Wir nehmen an, daß die Trifluoressigsäure das Edukt (6) mit dem entsprechenden offenen Thiolactam [vgl. (1)] ins Gleichgewicht setzt, dieses durch Dibenzoylperoxid [9] zum *o*-Benzoyl-S-oxid oxidiert wird, und letzteres zur Methyldengruppe des Ringes B die Schwefelbrücke schlägt. Die Behandlung b) bewirkt die Bildung des Corrinchromophors (UV-Spektrum!); hierfür scheint bemerkenswerterweise eine intermediäre Dekomplexierung des Ligandsystems erforderlich zu sein [11]. In sehr glatt verlaufenden Reaktionen läßt sich (7) durch säurekatalysierte Entschwefelung mit Triphenylphosphin in den Zink(II)-corrin-Komplex (8) überführen, und dieser durch kurze Behandlung mit Trifluoressigsäure in Acetonitril zu dem als Hydrochlorid kristallisierten *rac*-1,2,2,7,7,12,12-Heptamethyl-15-cyancorrin (9) dekomplexieren.

Die Struktur des metallfreien Corrinderivates äußert sich in durchsichtiger Weise in den NMR- und massenspektroskopischen Daten (vgl. Schema). Das UV-Spektrum in Äthanol entspricht in Struktur und relativer Intensität der Absorptionsbanden dem von *Toohey* [1] in Wasser bei pH = 7 aufgenommenen Spektrum natürlicher, cobaltfreier Corrinderi-