

Zusammensetzung der C<sub>6</sub>-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<sup>[4]</sup> von (6) mit Luft bei Raumtemperatur und anschließende Hydrolyse lieferten 5-Hexen-1-ol, K<sub>p</sub> = 60 °C/10 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4355 (n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4355<sup>[5]</sup>). Aus (3) erhielten wir auf gleiche Weise Cyclopentylmethanol, K<sub>p</sub> = 87 °C/36 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4578 (n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4552<sup>[6]</sup>).

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).

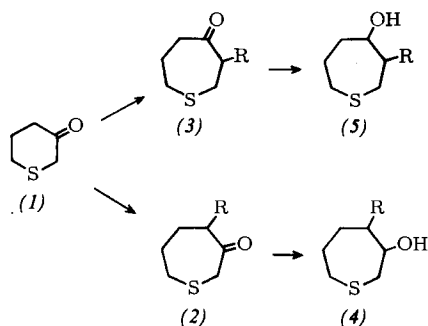
[6] N. Turkiewicz, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1060 (1939).

## Transannulare 1,4-Wasserstoffbrücken in Thiepanolen<sup>[1]</sup>

Von R. Borsdorf, H. Kasper und H.-D. Repp<sup>[\*]</sup>

Nach Lüttringhaus et al.<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup> 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 = CH<sub>3</sub>; (c), R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

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

Die Verbindungen (4a) und (5a) haben im IR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>, < 10<sup>-2</sup> mol/l) je 2 ν<sub>O-H</sub>-Banden, (4a) bei 3623 und 3489 cm<sup>-1</sup>, (5a) bei 3623 und 3496 cm<sup>-1</sup>, was zeigt, daß in beiden Fällen ein Gleichgewicht zwischen einer transannular assoziierten (niedere 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 quasiaxiale 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.

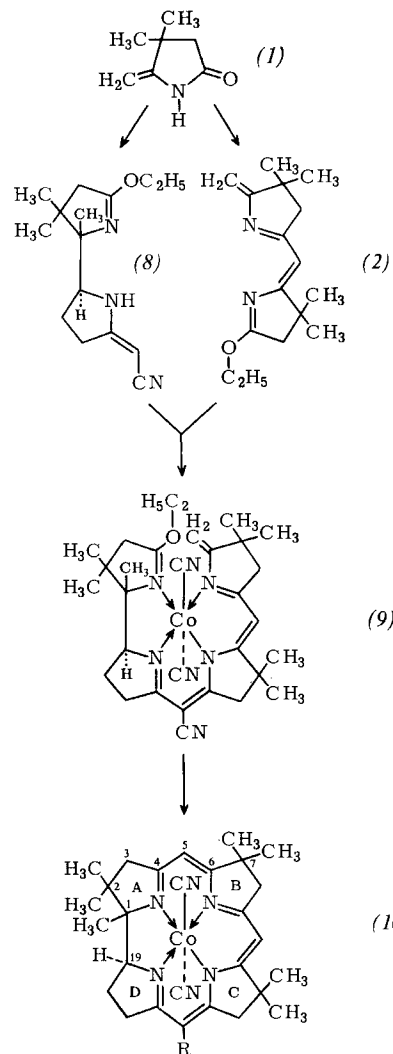
[2] A. Lüttringhaus, S. Kabuss, H. Prinzbach u. F. Langenbacher, Liebigs Ann. Chem. 653, 195 (1962).

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

## *rac*.-Dicyanocobalt(III)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrin<sup>[\*\*]</sup>

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

In unseren früheren Arbeiten über die Synthese von Corrin-komplexen 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<sup>[1]</sup>. Seither konnten Methoden entwickelt werden, welche die Verwendung dieses leicht zugänglichen Enamids als Vorläufer nicht nur des



(10a), R = CN  
(b), R = H

Ringes C, sondern auch der Ringe A und B<sup>[2]</sup> 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<sup>[1]</sup> 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<sup>[\*\*\*]</sup>. Das bei der Michael-Addition von (3) an Acrylsäuremethylester sich bildende Diastereomergemisch (4a,b) ist das Resultat thermodynamischer Kontrolle; die durch fraktionierende Kristallisation trennbaren Isomere (4a) und (4b) äquilibrieren unter den Additionsbedingungen zum gleichen Diastereomergemisch. 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<sup>[1a,c]</sup> 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<sup>[1]</sup>, 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<sup>[3]</sup> 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<sup>[1a,c]</sup> getroffen worden<sup>[4]</sup>; 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<sup>[1b,c]</sup> exakt entsprechen.

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

