

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).

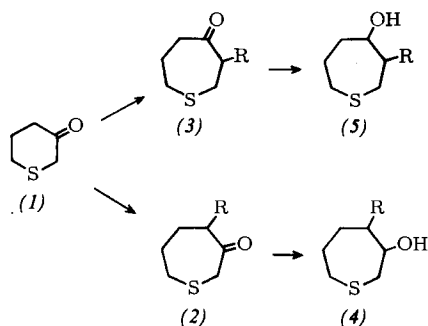
[6] N. Turkiewicz, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1060 (1939).

## 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 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.

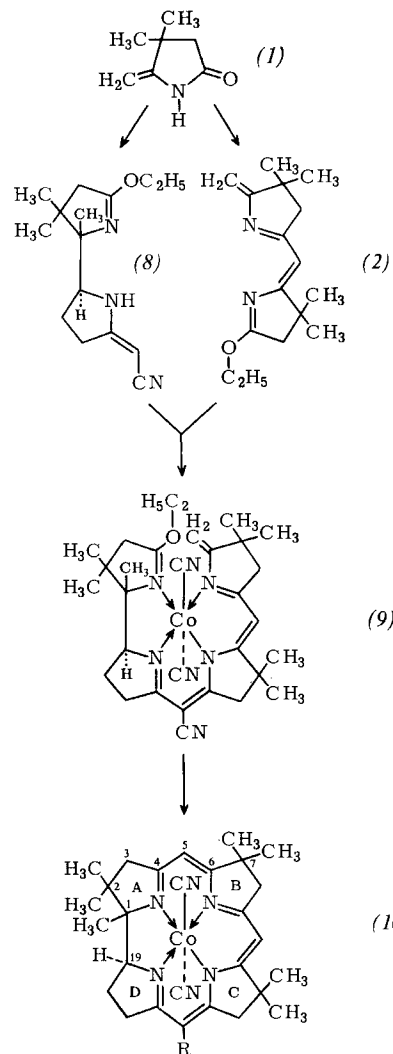
[2] A. Lüttringhaus, S. Kabuss, H. Prinzbach u. F. Langenbacher, Liebigs Ann. Chem. 653, 195 (1962).

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

## *rac*.-Dicyanocobalt(III)-1,2,2,7,7,12,12-heptamethylcorrin<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