

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

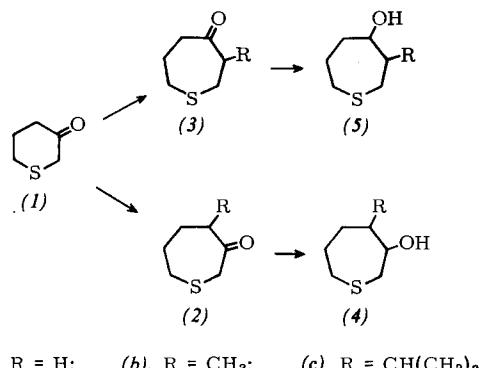
- [1] G. F. Göthel, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1966.
[2] K. Ziegler, Angew. Chem. 68, 729 (1956).
[3] K. Ziegler in H. Zeiss: Organometallic Chemistry. Reinhold Publishing Corp., New York 1960, S. 234.
[4] K. Ziegler, F. Krupp u. K. Zosel, Angew. Chem. 67, 425 (1955).
[5] G. Zweifel,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

