

trum und der Elementaranalyse handelt es sich um ein Addukt aus (1), TCNE und THF (1 : 1 : 2); seine Struktur wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen.

Die prismatischen Kristalle haben die Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 10.920$, $b = 16.985$, $c = 12.624 \text{ \AA}$, $\beta = 102.8^\circ$. Insgesamt 3384 Reflexe^[2] wurden gemessen (automatisches STOE-Vierkreisdiffraktometer, $\text{CuK}\alpha$, Ni-Filter); die Struktur wurde mit direkten Methoden^[3] gelöst. Aus der berechneten Fourier-Synthese ließ sich die Struktur (4) (Abb. 1) direkt ableiten. Die Verfeinerung der Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren im Vollmatrixverfahren konvergierte nach Einfügen der Wasserstoffatome zu $R = 0.048$.

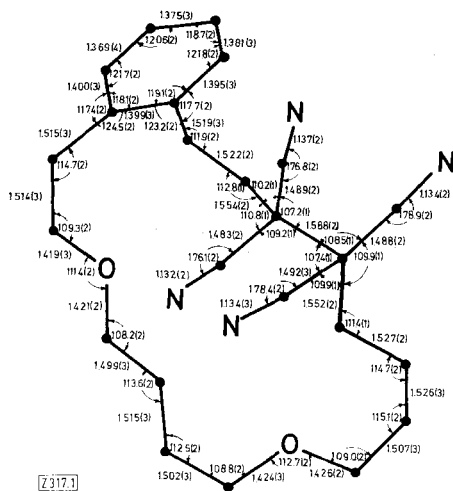
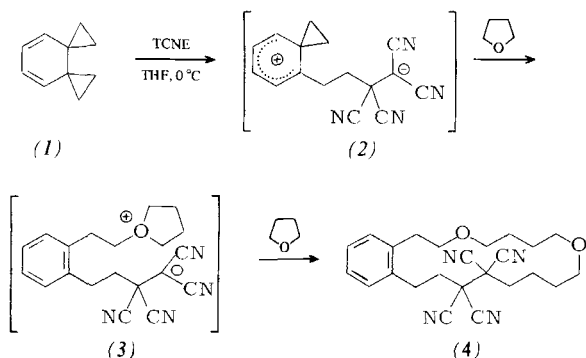


Abb. 1. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in (4) [4].

Das Addukt ist demnach ein 15,16-Benzo-1,6-dioxo-15-cyclooctadecen-11,11,12,12-tetracarbonitril (4). Die Bildungsweise von (4) läßt sich zwanglos über die stabilisierte zwitterionische Zwischenstufe (2)^[5] erklären, die durch elektrophilen Angriff von TCNE auf (1) entsteht^[6]. (2) cyclisiert nicht zu einem Benzocycloocten-Derivat, sondern wird vom Lösungsmittel THF nucleophil angegriffen unter Bildung des neuen Zwitterions (3), das durch weitere Reaktion mit THF in den 18gliedrigen Makrocyclen (4) übergeht.



Die Ausbeute sollte sich durch Anwendung des Verdünnungsprinzips noch steigern lassen. Durch Umsetzung anderer Cyclopropan-Derivate mit TCNE in Gegenwart von anderen cyclischen Äthern sollten weitere Makrocyclen zugänglich sein.

Eingegangen am 9. September 1975 [Z 317]

[1] A. de Meijere, Chem. Ber. 107, 1702 (1974).

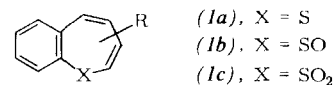
[2] Die Reflexe wurden für geometrische Faktoren und Absorptionseffekte korrigiert. Vgl. A. C. T. North, D. C. Phillips u. F. S. Matthews, Acta Crystallogr. A 24, 351 (1968).

- [3] P. Main, M. M. Woolfson u. P. Germain: MULTAN, a Multi Solution Tangent Formula Refinement Program. University of York, York 1971.
 [4] Die Zuordnung der C,N,O-Atome erfolgte durch Differenz-Fourier-Synthesen. Sie ist gesichert, da auch Bindungsabstände und -winkel in den C—O—C- und C—C≡N-Gruppen mit Literaturwerten übereinstimmen.
 [5] Cycloadditionen von TCNE an Phenylcyclopropane und Vinylcyclopropane, die über intermediäre Zwitterionen formuliert werden und fünf-, vier- oder siebengliedrige Ringe ergeben, sind bekannt: a) Th. Martini u. J. A. Kampmeier, Angew. Chem. 82, 216 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 236 (1970); b) F. Effenberger u. W. Podszun, Angew. Chem. 81, 1046 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 976 (1969); c) S. Nishida, I. Moritani, E. Tsuda u. T. Teraji, Chem. Commun. 1969, 781; d) S. Sarel, A. Felzenstein u. J. Yovell, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 753.
 [6] Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung von (2) durch Elektronenübertragung von (1) auf TCNE initiiert wird. Versuche zum Nachweis der intermediären Radikationen stehen noch aus.

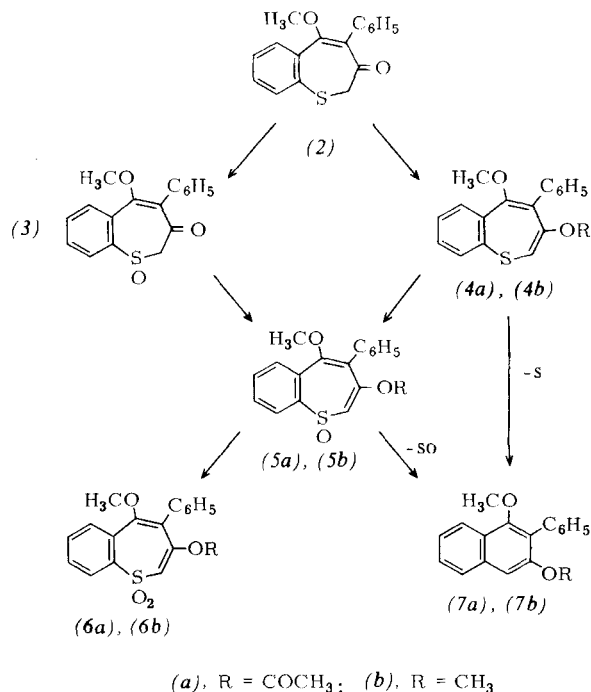
Die ersten 1-Benzothiepin-1-oxide^[1]

Von Hans Hofmann und Helmut Gaube^[*]

Schwefelhaltige siebengliedrige Heterocyclen sind seit einiger Zeit das Ziel intensiver präparativer Bemühungen, die bei 1-Benzothiepin-1,1-dioxiden (1c)^[2], 1,1-Thiepindioxid^[3] und 1-Benzothiepinen (1a)^[2b, 4] zum Erfolg geführt haben. Wir konnten jetzt 1-Benzothiepin-1-oxide (1b) synthetisieren.



Da man aus vielen fehlgeschlagenen Darstellungsversuchen annehmen mußte, daß unsubstituiertes (1b) instabiler als Benzothiepin (1a), $R = H$, sein wird, haben wir zunächst aus dem Benzothiepinon (2)^[4a, 4b] die substituierten 1-Benzothiepin-1-oxide (5a) und (5b) sowohl über das Benzothiepinon-1-oxid (3) als auch durch direkte Oxidation der 1-Benzothiepine (4a) bzw. (4b)^[4a, 4b] dargestellt (Tabelle 1). Beweisend für die Struktur von (5a) und von (5b) sind neben den analyti-



(a), $R = \text{COCH}_3$; (b), $R = \text{CH}_3$

[*] Prof. Dr. H. Hofmann und Dipl.-Chem. H. Gaube
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 852 Erlangen, Henkestraße 42

Tabelle 1. Darstellung von (3), (5a), (5b), (6a) und (6b).

Verb.	Darstellung	¹ H-NMR [a]	Ausb. [%]	Fp [°C]
(3)	aus (2): mit <i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (Molverh. 1:1) in CH ₂ Cl ₂ , 12 h bei -20°C [b]		95	132
(5a)	aus (3): mit Ac ₂ O/Et ₃ N/ <i>p</i> -Dimethylamino-pyridin [6], 24 h bei -30°C; aus CH ₂ Cl ₂ bei -20°C mit Petroläther gefällt	3.85	71	72 (Zers.)
(5b)	aus (4a): mit <i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (Molverh. 1:1) in CH ₂ Cl ₂ , 5 h bei -20°C [b]		89	
	aus (3): mit K ₂ OtBu/Methylfluorsulfat in THF, 5 h bei -120°C [c]	4.61	86	105
	aus (4b): mit <i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (Molverh. 1:1) in CH ₂ Cl ₂ , 12 h bei -20°C [c]		80	
(6a)	aus (5a): wie (5b) aus (4b)	3.37	85	152
	aus (4a): mit <i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (Molverh. 1:2) in CH ₂ Cl ₂ , 12 h bei -25°C		85	
(6b)	aus (5b): wie (5b) aus (4b)	3.96	70	142
	aus (4b): wie (6a) aus (4a)		81	

[a] 2-H (s); CDCl₃, τ-Werte in ppm.

[b] Mit Petroläther gefällt.

[c] Aus Methanol kristallisiert.

schen Daten^[5] die glatte Weiteroxidation zu den 1-Benzothiepin-1,1-dioxiden (6a) bzw. (6b)^[5] sowie die ¹H-NMR-Daten.

(5a) und (5b) sind thermisch, wie erwartet, instabiler als die zugrundeliegenden 1-Benzothiepine (4a) bzw. (4b). Beim Erwärmen im inerten Lösungsmittel spalten sie glatt SO ab unter Bildung der Naphthaline (7a) bzw. (7b)^[4b], ohne daß man im ¹H-NMR-Spektrum die Entstehung eines zusätzlichen Reaktionsproduktes erkennen kann. Aus dem Vergleich der Halbwertszeiten des thermischen Zerfalls von (5a) und (5b) mit denen von (4a) bzw. (4b) läßt sich abschätzen, daß der Stabilitätsbereich von 1-Benzothiepin-1-oxiden (5) (in unpolaren Lösungsmitteln) um 40–50°C tiefer als derjenige der entsprechenden 1-Benzothiepine (4) liegt. Die Halbwertszeiten betragen: (5a): 155 ± 6 min (10°C, CDCl₃); (5b): 52 ± 2 min (54°C, CDCl₃); (4a): 180 ± 7 min (59°C, CDCl₃)^[7]; (4b): 66 ± 2 min (89°C, CCl₄)^[7].

Eingegangen am 25. August 1975 [Z 318]

- [1] Heterocyclische Siebenring-Verbindungen, 17. Mitteilung. – Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. 16. Mitteilung: [4b].
- [2] a) V. J. Traynelis u. R. F. Love, J. Org. Chem. 26, 2728 (1961); 29, 366 (1964); b) H. Hofmann u. H. Westernacher, Angew. Chem. 78, 980 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 958 (1966); Chem. Ber. 102, 205 (1969).
- [3] W. L. Mock, J. Am. Chem. Soc. 89, 1281 (1967).
- [4] a) H. Hofmann, B. Meyer u. P. Hofmann, Angew. Chem. 84, 477 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 423 (1972); b) H. Hofmann, H.-J. Haberstroh, B. Appler, B. Meyer u. H. Herterich, Chem. Ber. 108, 3596 (1975); c) D. N. Reinholdt u. C. G. Kouwenhoven, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1232; d) V. J. Traynelis, Y. Yoshikawa, J. C. Sih u. L. J. Miller, J. Org. Chem. 38, 3978 (1973); e) J. Murata, T. Tatsuoka u. J. Sugihara, Angew. Chem. 86, 161 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 142 (1974).
- [5] Von allen neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. Die Massenspektren von (5a) und von (5b) enthalten [M–48]⁺ (= [M–SO]⁺) als Basis-Massenlinie, die Massenspektren der thermisch wesentlich stabileren Sulfone (6a) und (6b) die nicht fragmentierten Molekülionen.
- [6] W. Steglich u. G. Höfle, Angew. Chem. 81, 1001 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 981 (1969).
- [7] R. Heidrich, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1975.

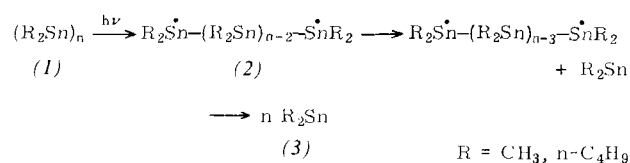
Ein neuer Weg zu Dialkylstannandiylen (-stannylene) und deren präparative Anwendung^[1]

Von Wilhelm P. Neumann und Alois Schwarz^[*]

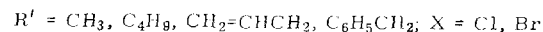
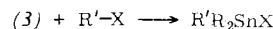
Carbenanaloge Stannandiylen (Stannylene) R₂Sn mit gesättigten Alkylsubstituenten waren bis vor kurzem unbekannt

[*] Prof. Dr. W. P. Neumann und Dr. A. Schwarz
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
46 Dortmund 50, Postfach 500 500

und sind bisher nur durch Thermolyse von Distannanen XR₂Sn–SnR₂X erhältlich^[2]. Wir haben nun gefunden, daß sie sich günstiger schon bei Raumtemperatur durch Photolyse von Cyclopolystannanen (R₂Sn)_n (1)^[3] erzeugen lassen; frühere Versuche zur thermischen Spaltung von (1) waren erfolglos geblieben^[4].

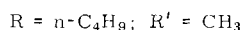
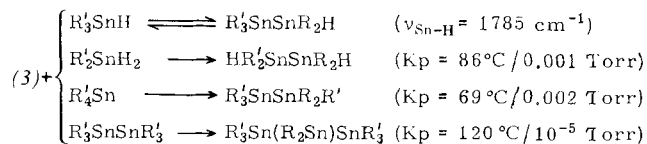


Offenbar zerfällt das α,ω-Polystannan-Diradikal (2) spontan zu n Stannandiylen (3) (Zwischenstufen können recyclesieren), die bei Abwesenheit von Reaktionspartnern hauptsächlich zum Cyclostannan (1) polymerisieren und bei Belichtung erneut verfügbar werden. Mit geeigneten Partnern bildet (3)



hingegen Produkte in zumeist guten Ausbeuten und erweist sich dabei als vielseitiges Reagens. So erhielten wir auch mit primären Alkylbromiden und -chloriden ≥ 80% an Insertionsprodukt (vgl. [2]), im Falle R' = Isobutyl betragen die Ausbeuten noch 65–67%:

(3) kann sich in Sn–H-, Sn–C- und Sn–Sn-Bindungen einschieben:



Mit Peroxiden sowie Disulfiden ergibt (3) ebenfalls hohe Ausbeuten (z. B. 84–91%) an Insertionsprodukt. Bei der Umsetzung mit Dibenzoylperoxid tritt CO₂ nur in Spuren auf, was darauf schließen läßt, daß radikalische Reaktionen höchstens eine Nebenrolle spielen können.

Mit einfachen Alkenen und Alkinen wurde bisher keine Umsetzung beobachtet, mit 2,3-Dimethylbutadien reagiert (3) jedoch in 14% Ausbeute zu (4), das sich allerdings auch aus dem Diradikal (2) bilden könnte.