

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von 1-Benzothiepin

Von Noritake Yasuoka, Yasushi Kai, Nobutami Kasai, Toshio Tatsuoka und Ichiro Murata^[*]

Die Struktur des Thiepinringes war bisher wegen der thermischen Instabilität der Thiepine nicht bekannt; Derivate des stabilen *S,S*-Dioxids sind dagegen gut untersucht^[1, 2]. Wir berichten hier über die Röntgenstrukturanalyse von 1-Benzothiepin bei -140°C .

1-Benzothiepin (1) (Darstellung siehe^[3]) wurde an einer Aluminiumoxidsäule (mit 5 % Wasser deaktiviert, Hexan, -20°C) chromatographiert und anschließend aus Hexan bei -60°C umkristallisiert. Die blaßgelben Plättchen, $\text{Fp} = 23.5\text{--}24.5^{\circ}\text{C}$, wurden auf einem automatischen Rigaku-Einkristallendiffraktometer mit MoK_{α} -Strahlung untersucht. Zur Kühlung diente flüssiger Stickstoff.

(1) ist monoklin, $a = 12.843(9)$, $b = 6.187(2)$, $c = 10.685(5)$ Å, $\beta = 107.45(4)^{\circ}$, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $d_{\text{ber}} = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$ für $Z = 4$.

Die Struktur wurde mit einer direkten Methode (MULTAN-Programm) aufgeklärt. Im Anfangsstadium der Verfeinerung ergaben sich für die isotropen Temperaturfaktoren im Thiepinring höhere Werte als für diejenigen im Benzolring; das deutet auf Unregelmäßigkeiten hin. Nach Differenz-Fourier-Synthesen ist die Anwesenheit von 15 % einer spiegelbildlichen Form des Moleküls (1) plausibel. Dieses Modell einer partiell ungeordneten Struktur ließ sich einschließlich der Wasserstoffatome (mit isotropen Temperaturfaktoren) bis $R = 0.069$ verfeinern (1586 beobachtete Reflexe).

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur; C(2), C(3), C(6) und C(7) liegen in einer Ebene. Die Ähnlichkeit mit der Struk-

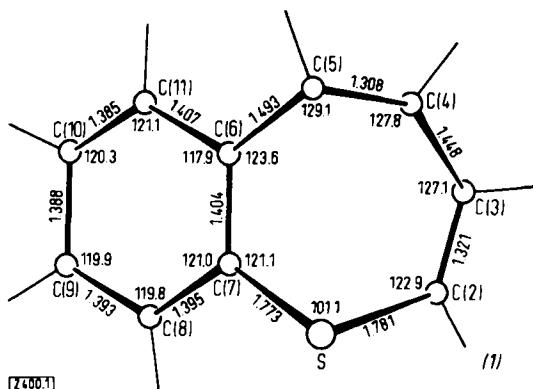


Abb. 1. Bindungslängen und -winkel in 1-Benzothiepin (1). Die Fehler betragen höchstens ± 0.005 Å bzw. $\pm 0.3^{\circ}$.

tur von 1-Benzothiepin-1,1-dioxid^[2] ist bemerkenswert. Der Thiepinring hat Bootform mit Winkeln von 49.1 und 30.0° zwischen der Grundfläche und der „Bug“- [C(2)—S—C(7)] bzw. „Heck“-Ebene [C(3)—C(4)—C(5)—C(6)].

Eingegangen am 27. Januar 1976 [Z 400]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 264-82-4 / 1-Benzothiepin-1,1-dioxid: 41887-86-9.

[1] H. L. Ammon, P. H. Watts u. J. M. Stewart, Acta Crystallogr. B 26, 1079 (1970).

[2] N. Yasuoka, Y. Kai u. N. Kasai, Acta Crystallogr. B 31, 2729 (1975).

[3] I. Murata, T. Tatsuoka u. Y. Sugihara, Angew. Chem. 86, 161 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 143 (1974).

Synthese von α,β -Dehydroaminoäureestern und *N-tert*-Butoxycarbonyl- α,β -dehydroaminoäuren^[**]

Von Hans Poisel und Ulrich Schmidt^[†]

α,β -Dehydroaminoäuren sind in den letzten Jahren in zunehmendem Maße als Komponenten antibiotischer Peptide und Zwischenstufen bei Biosynthesen erkannt worden^[1b]. Wir haben kürzlich die Umwandlung von Aminosäuren in *N*-Acyl-dehydroaminoäureester und -amide durch *N*-Chlorierung und Dehydrochlorierung beschrieben^[2]. Ausgehend von *N-tert*-Butoxycarbonyl-(Boc)-aminoäure-Derivaten läßt sich diese Reaktionsfolge auch auf die Synthese freier Dehydroaminoäureester und Boc-Dehydroaminoäuren anwenden, die für Synthesen von Dehydropeptiden von Bedeutung sind.

Das Verfahren wird am Boc-Valinmethylester (1a) demonstriert: *N*-Chlorierung [zu (1b)] und Umsetzung mit Methanolat liefert ohne Isolierung von Zwischenprodukten über Dehydrochlorierung und Methanoladdition in guter Ausbeute den Boc- α -Methoxy-aminoäureester (2), der in Ether bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff die *tert*-Butoxycarbonylgruppe und Methanol eliminiert und das Hydrochlorid des Dehydrovalinesters (5) bildet. Der freie Aminoäureester (5)^[3] ist aus dem Hydrochlorid mit Ammoniak zugänglich. Diese Reaktionsfolge läßt sich auf die Herstellung von Dehy-

[*] Dr. N. Yasuoka [†], Dr. Y. Kai und Prof. Dr. N. Kasai
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Osaka University, Suita, 565, Osaka (Japan)

Dr. T. Tatsuoka und Prof. Dr. I. Murata
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University,
Toyonaka, 560, Osaka (Japan)

[†] Korrespondenzautor.

[†] Prof. Dr. U. Schmidt und Dr. H. Poisel
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Währinger Straße 38, A-1090 Wien (Österreich)

[**] Dehydroaminoäuren, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: [1a]. – Zugleich: Aminosäuren und Peptide, 19. Mitteilung. – 18. Mitteilung: [1a].