

Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 51866, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

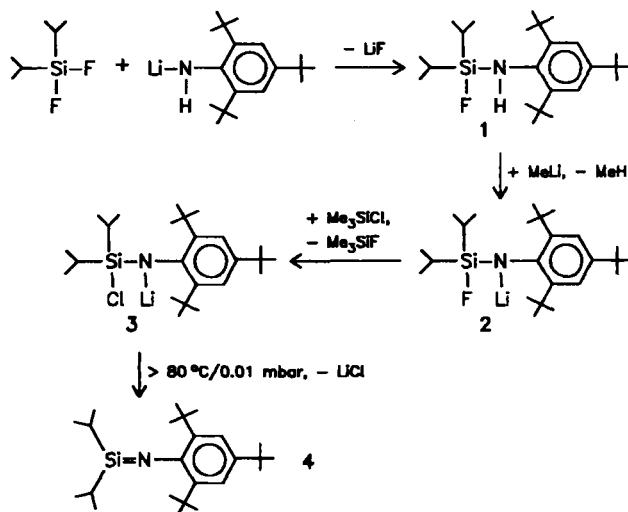
- [7] Die Azenzitität ist der Abstand der Projektion des Lithiumatoms auf die Ringebene vom geometrischen Schwerpunkt des C_4B_2 -Rings.
- [8] **Arbeitsvorschrift:** 7: Umsetzung in THF, Kristallisation aus Hexan bei $-30^\circ C$, Ausb. 20%; gelbe Nadeln, $F_p = 162\text{--}164^\circ C$, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sehr gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. - 1H -NMR (80 MHz, CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 4.56$ (m, 4-H/5-H), 2.95 (m, 3-H/6-H), 2.78 (s, 4Me), 2.12 (s, C_6Me_6). ^{11}B -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 30.4$. ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 92.8$ (s, C_6Me_6), 88.0 (d, $J = 159.2$ Hz; C-4/C-5), 73.4 (d, br, $J \approx 125$ Hz; C-3/C-6), 42.6 (q, $J = 130.0$ Hz; $4CH_3$), 17.4 (q, $J = 127.4$ Hz; $C_6(CH_3)_6$). MS (70 eV): m/z 426 (M^+ , 41%), 371 ($M^+ - BNMe_2$, 100%).
- [9] **Arbeitsvorschrift:** 8: Umsetzung in THF, Kristallisation aus Hexan bei $-80^\circ C$ (zweimal), Ausb. 58%; dunkelrote Kristalle, $F_p = 104\text{--}106^\circ C$, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sehr gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. - 1H -NMR (80 MHz, CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 4.99$ (m, 4-H/5-H), 4.16 (m, 8CH₂), 3.70 (m, 3-H/6-H), 2.88 (s, 4Me), 2.33-1.60 (m, 8CH₂). ^{11}B -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 19$. ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 78.6$ (d, br, $J = 144$ Hz; C-3/C-6), 74.9 (d, $J = 170.6$ Hz; C-4/C-5), 71.7 (dd, $J = 158.2$, $J = 6.9$ Hz; 8CH₂), 42.6 (q, $J = 135.9$ Hz; $4CH_3$), 32.0 (t, $J = 126.9$ Hz; 8CH₂). MS (70 eV): m/z 584 (M^+ , 100%).
- [10] H. Nöth, B. Wrackmeyer in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.): *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 14, Springer, Berlin 1978.

Diiisopropyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)silan – ein sehr stabiles, freies Silaimin**

Von Michael Hesse und Uwe Klingebiel*

Bereits vor einigen Jahren wurde gezeigt, daß Lithiumsalze der Aminofluorsilane bei genügender sterischer Abschirmung stabile Verbindungen ohne Tendenz zur LiF-Abspaltung sind^[1]. Zur Darstellung eines Silaimins mußte daher ein geeigneteres Salz, z. B. eines, aus dem sich LiCl abspalten läßt, gefunden werden. Die thermische LiCl-Eliminierung wurde kürzlich erfolgreich zur Herstellung eines Tetrahydrofuran(THF)-haltigen Silaketimins genutzt^[2]. Auch konnten Silaimine bereits bei tiefen Temperaturen in Lösung nachgewiesen werden^[3].

Wir stellen nun eine vierstufige Synthese eines stabilen, freien Silaimins vor. In nahezu quantitativer Ausbeute entsteht aus dem Aminofluorsilan 1^[4] und Methylolithium das



[*] Prof. Dr. U. Klingebiel, Dr. M. Hesse
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Silaimine. I. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – Anmerkung der Redaktion: Vor wenigen Wochen wurde über ein anderes freies Silaimin ($tBu_2Si = N-Si(tBu)_2$) berichtet: N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 591.

Lithiumsalz 2^[5], das mit Me_3SiCl in das lithiierte Aminochlorsilan 3^[6] überführt wird. 3 kristallisiert darstellungsbedingt als THF-Addukt^[7]; sein ^{29}Si -NMR-Signal ist wie für derartige Li-Salze üblich gegenüber dem von $(CH_3)_4Si$ hochfeldverschoben. Die Lithiumsalze 2 und 3 reagieren mit Carbonylverbindungen und Dienen wie ungesättigte Verbindungen^[8]; im Felddesorptions(FD)-Massenspektrum von 3 tritt ein Peak für das Molekülion von 4 auf.

Wird das THF-Addukt von 3 im Vakuum bei 0.01 mbar erwärmt, spaltet es THF ab, und das Silaimin 4^[9] sublimiert ab ca. $80^\circ C$ Badtemperatur. 4 ist ein orangefarbener, kristalliner Festkörper, der ohne Zersetzung zu einer tiefroten Flüssigkeit schmilzt. Diese Stabilität ist auf die gute sterische Abschirmung der Si=N-Bindung zurückzuführen. Weder in Lösung noch als Feststoff zeigt 4 die sonst häufig zu beobachtende Tendenz zur Dimerisierung^[10]. 4 ist jedoch sehr hydrolyse- und sauerstoffempfindlich. Das stark tieffeldverschobene ^{29}Si -NMR-Signal von 4 bei $\delta = 60.3$ ist für ungesättigte Siliciumverbindungen signifikant. Damit läßt sich 4 im Gegensatz zu dem vor kurzem beschriebenen THF-haltigen Silaketimin^[2] problemlos in die Reihe bekannter Silaethene^[11] und Disilene^[12] einreihen. 4 ist analysenrein und seine Summenformel stimmt mit der Masse von M^+ (hochauflösendes Massenspektrum) überein. Die große Kopplungskonstante $^1J_{CC} = 58$ Hz der Isopropylsubstituenten am Siliciumatom ist ein weiterer Hinweis auf ein sp^2 -hybridisiertes Atom in Nachbarstellung.

Arbeitsvorschrift

5.35 g (0.02 mol) $LiNH_2H_2(CMe_3)_2$ in 50 mL THF/n-Hexan werden rasch zu 3.05 g (0.02 mol) $(Me_2CH)_2SiF_2$ getropft. Nach ca. 2 h wird 1 destillativ gereinigt. 3.95 g (0.01 mol) 1 werden mit MeLi in Diethylether lithiiert. 2 wird NMR-spektroskopisch charakterisiert und ohne Isolierung mit 50 mL THF versetzt. Nach Zugabe von 1.09 g (0.01 mol) Me_3SiCl tritt im 9F -NMR-Spektrum sofort das Signal von Me_3SiF ($\delta = 4.7$) auf. Nach 1 h wird 3 als kristallines THF-Addukt isoliert und charakterisiert. Erhitzen desselben bei 0.01 mbar auf ca. $80^\circ C$ führt zur Abspaltung von THF und LiCl, und 4 sublimiert ab. 4 wird durch Umkristallisieren aus n-Hexan gereinigt. Die NMR-Spektren von 1-4 wurden an einem 250-MHz-Gerät aufgenommen.

Eingegangen am 3. März,
veränderte Fassung am 8. April 1986 [Z 1687]

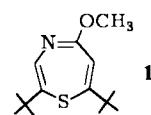
- [1] U. Klingebiel, A. Meller, *Angew. Chem.* 88 (1976) 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 313.
- [2] N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1053.
- [3] G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* 85 (1985) 419.
- [4] 1: Ausbeute 7.1 g (90%); $K_p = 106^\circ C/0.01$ mbar; MS (70 eV): m/z 393 (M^+); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3410$ cm⁻¹ (NH); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , internes TMS): $\delta = 12.76$ ($SiCH_2$, $^1J_{CF} = 20.13$ Hz), 17.63 ($CH(CH_3)_2$, $^1J_{CF} = 35.85$ Hz), 31.71 ($p-C(CH_3)_3$), 32.94 ($o-C(CH_3)_3$), $^6J_{CF} = 1.26$ Hz), 34.64 ($p-C(CH_3)_3$), 37.08 ($o-C(CH_3)_3$), 123.00 ($m-C$), 137.78 (NC, $^3J_{CF} = 1.9$ Hz), 145.49, 147.3 ($o/p-C$); ^{19}F -NMR (C_6D_6 , internes C_6F_6): $\delta = 17.1$; ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , internes TMS): $\delta = -4.7$ ($^1J_{SiF} = 307.3$ Hz).
- [5] 2: ^{19}F -NMR (C_6D_6 , Et_2O , internes C_6F_6): $\delta = 31.2$; ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , Et_2O , internes TMS): $\delta = -26.9$ ($^1J_{SiF} = 296.5$ Hz); MS (FD-Messung): m/z 409 [$M - Li + H$]⁺, 373 (M^+ von 4).
- [6] 3 · THF: Ausbeute bezogen auf 1 > 90%; ^{13}C -NMR (C_6D_6 , internes TMS): $\delta = 19.55$, 20.14 ($CH(CH_3)_2$), 25.60, 68.02 (THF), 32.18 ($C(CH_3)_3$), 34.42 ($p-C(CH_3)_3$), 37.11 ($o-C(CH_3)_3$), 122.5 ($m-C$), 136.6, 142.3, 154.0 ($i/o-p-C$); 7Li -NMR (C_6D_6 , externes 1 M LiCl): $\delta = -0.5$; ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , internes TMS): $\delta = -12.25$.
- [7] Nach einer vorläufigen Röntgen-Strukturanalyse von R. Böse und D. Bläser, Essen, ist 3 monomer und hat den kürzesten bisher bekannten Si-N-Abstand (164.9 pm).
- [8] U. Klingebiel, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2735; *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 950; J. Neemann, U. Klingebiel, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1978.
- [9] 4: Ausbeute (bezogen auf 0.01 mol eingesetztes 3) 3.6 g (98%); $F_p = 97\text{--}99^\circ C$; Sublimation: > 80°C/0.01 mbar; MS (70 eV): m/z 373 (90%, M^+), 358 (100, $[M - CH_3]^+$), 330 (92, $[M - CH(CH_3)]^+$); Molkulargewicht für M^+ ber. 373.31648, gef. 373.31648; 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.01$ ($CH(CH_3)_2$, d), 1.2 ($CH(CH_3)_2$, m), 1.42 ($p-C(CH_3)_3$), 1.64 ($o-C(CH_3)_3$), 7.44 ($m-H$); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 17.78$ ($CH(CH_3)_2$), 18.67 ($SiCH$, $^1J_{SiC} = 55$ Hz, $^1J_{CC} = 58$ Hz), 31.66 ($o-C(CH_3)_3$), 32.29 ($p-C(CH_3)_3$), 34.60

- (*p*-C(CH₃)₃), 36.46 (*o*-C(CH₃)₃), 121.22, 134.21, 137.31, 147.65 (Benzol-C); ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = 60.33.
- [10] U. Klingebiel, A. Meller, *Angew. Chem. 88* (1976) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15* (1976) 312; W. Clegg, U. Klingebiel, C. Krampe, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 275.
- [11] A. G. Brook, K. D. Safa, P. D. Lickiss, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc. 107* (1985) 4335; N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem. 97* (1985) 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24* (1985) 229.
- [12] M. J. Michalczik, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc. 106* (1984) 821.

Ein stabiles, monocyclisches 1,4-Thiazepin – Synthese und Charakterisierung von 2,7-Di-*tert*-butyl-5-methoxy-1,4-thiazepin

Von Kageishi Yamamoto, Shoko Yamazaki, Hiroki Oseido und Ichiro Murata*

An Siebenringheterocyclen wie Oxepinen, Azepinen und Thiepinen besteht nach wie vor großes Interesse^[1]. Während unsubstituiertes Oxepin^[2] und Azepin^[3] bereits synthetisiert wurden, konnte Thiepin wegen seiner thermischen Instabilität noch nicht hergestellt werden. Kürzlich gelang es uns zu zeigen, daß monocyclische Thiepine, die in 2,7-Stellung sperrige Substituenten tragen, überraschend stabil sind^[4,5]. Während 2,7-Diisopropyl-5-ethoxycarbonyl-4-methylthiepin schon bei -78°C Schwefel abspaltet^[6], ist die entsprechende 2,7-Di-*tert*-butyl-Verbindung bis 130°C stabil^[4,5]. Dieser Stabilitätszuwachs beruht auf der starken Abstoßung zwischen den beiden *tert*-Butylgruppen in dem als Zwischenstufe der Schwefeleliminierung angenommenen Thianorcaradien^[7]. Sperrige Gruppen könnten auch das Thiazepingerüst stabilisieren, von dem bisher nur anellierte Derivate bekannt sind^[8,9]. Wir berichten hier über die Synthese von 2,7-Di-*tert*-butyl-5-methoxy-1,4-thiazepin 1, dem ersten stabilen, monocyclischen 1,4-Thiazepin.



2,6-Di-*tert*-butylthiopyrylium-tetrafluoroborat 2 wird in einer vierstufigen Reaktion aus 2-*tert*-Butyl-5-pivaloylthiophen hergestellt^[4] und anschließend mit dem Sarett-Reagens zu 2,6-Di-*tert*-butylthiopyran-4-on 3 oxidiert (Ausbeute 56%)^[10]. Die Beckmann-Umlagerung des Oxims von 3 (oder von dessen Tosylat) direkt zum siebengliedrigen Thiazepinring gelang nicht^[11]. Vor der Beckmann-Umlagerung muß eine Doppelbindung in 3 reduziert werden.

Die Reduktion von 3 in Tetrahydrofuran (THF) mit NaBH₄ (großer Überschuß) ergibt ein Gemisch der Alkohole 4, die direkt mit dem Sarett-Reagens in 43% Ausbeute (bezogen auf 3) zum Dihydrothiopyranon 5 oxidiert werden. 5 reagiert mit Hydroxylamin in 92% Ausbeute zu den beiden Oximen *syn*-6 und *anti*-6 im Verhältnis 1:2 (Intensitätsverhältnis der ¹H-NMR-Signale der olefinischen Protonen; siehe Tabelle 1). Das Gemisch wird in die entsprechenden Tosylate *syn*-7 und *anti*-7 überführt, deren Beckmann-Umlagerung in 70proz. wäßrigem Dioxan mit Et₃N bei 80°C in 5 h ein Lactamgemisch ergibt, das leicht in 8 (48%) und 9 (25%) getrennt werden kann (Säulenchromatographie an mit 5% Wasser desaktiviertem Silicagel mit Benzol/Ether).

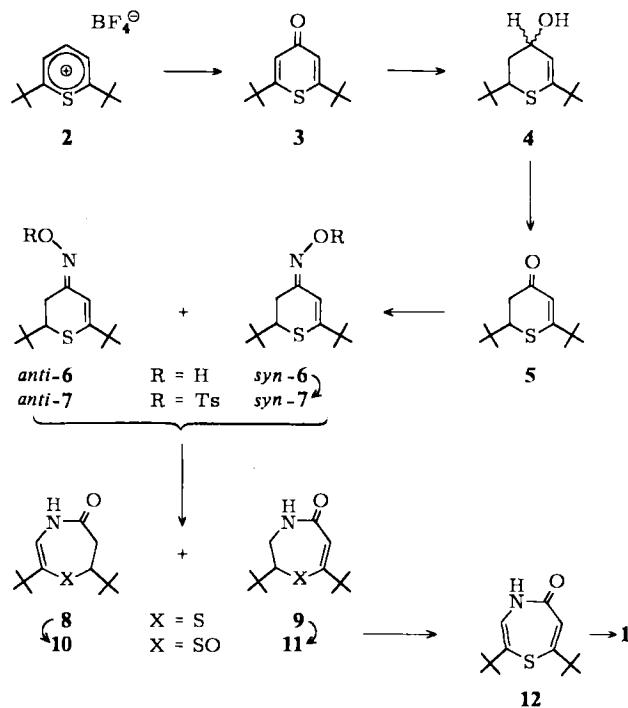


Tabelle 1. Einige physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 1, 3, 5, *syn*-6 + *anti*-6, *syn*-7 + *anti*-7, 8, 9, 12 und 13.

1: Bläßgelbes Öl; ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (s, 9 H; C(CH₃)₃), 1.21 (s, 9 H; C(CH₃)₃), 3.73 (s, 3 H; OCH₃), 6.02 (d, ³J(6,3) = 1.0 Hz, 1 H; H-6), 6.78 (d, 1 H; H-3); ¹³C-NMR (22.5 MHz, CDCl₃): δ = 29.59, 30.21, 37.99, 40.15, 52.91, 120.7 (C-6), 133.4 (C-3), 134.7 (C-5), 163.3 (C-7), 167.1 (C-2); IR (Film): $\bar{\nu}$ = 1640 cm⁻¹ (C=N); MS (70 eV): *m/z* 253 (M^+ , 28%), 238 ($M^+ - CH_3$, 24%), 211 (54%), 181 (100%); hochauflötes MS: M^+ = 253.1493 (ber. 253.1499). UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 244 (3.77), 340 (2.36) nm.

3: Farblose Nadeln, Fp = 97–99°C (aus Hexan); ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (s, 18 H; C(CH₃)₃), 6.87 (s, 2 H); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1610 cm⁻¹ (C=O).

5: Farblose Kristalle, Fp = 52.5–53.5°C (aus Hexan); ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (s, 9 H; 2-C(CH₃)₃), 1.24 (s, 9 H, 6-C(CH₃)₃), 3.21 (dd, ³J(2,3a) = 3.4, ³J(2,3b) = 13.5 Hz; H-2), 2.71 (dd, ²J(3a,3b) = 16.1 Hz; H-3a), 2.42 (dd; H-3b), 6.20 (s, H-5); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1640 cm⁻¹ (C=O); MS (70 eV): *m/z* 226 (M^+ , 5%).

syn-6 + **anti**-6: ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 6.84 (s, H-5 von *syn*-6, relative Intensität = 1), 6.22 (s, H-5 von *anti*-6, relative Intensität = 2), die übrigen Signale überlappen; MS (70 eV): *m/z* 241 (M^+ , 81%).

syn-7 + **anti**-7: ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.97 (s, 9 H), 1.11 (s, 9 H), 2.00–3.50 (m, 3 H), 7.13–7.38 (m, 2 H), 7.72–7.88 (m, 2 H), 2.38 (s, Aryl-CH₃ von *anti*-7, relative Intensität = 2), 2.43 (s, Aryl-CH₃ von *syn*-7, relative Intensität = 1), 6.07 (s, H-5 von *anti*-7, relative Intensität = 2), 6.55 (s, H-5 von *syn*-7, relative Intensität = 1).

8: Farblose Kristalle, Fp = 147–147.5°C (aus Methanol); ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (s, 9 H, 7-C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9 H, 2-C(CH₃)₃), 2.69 (d, ³J(6,7) = 7.3 Hz, 2 H; H-6), 3.60 (t; H-7), 6.32 (d, ³J(3,NH) = 3.6 Hz; H-3), 7.15 (br. s, NH); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1665 cm⁻¹ (C=O); MS (70 eV): *m/z* 241 (M^+ , 100%).

9: Farblose Kristalle, Fp = 141–142°C (aus Hexan); ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (s, 9 H; 2-C(CH₃)₃), 1.26 (s, 9 H; 7-C(CH₃)₃), 3.32–3.64 (m, 3 H; H-2,3a,3b), 6.15 (d, ⁴J(6,NH) = 1.4 Hz; H-6), 6.82 (br. s, NH); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1650 cm⁻¹ (C=O); MS (70 eV): *m/z* 241 (M^+ , 82%).

12: Farblose Kristalle, Fp = 125–126°C (aus Hexan); ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 6.17 (d, ⁴J(6,NH) = 1.8 Hz; H-6), 6.27 (d, ³J(3,NH) = 4.6 Hz; H-3), 7.12 (br. s, NH); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1662, 1640 cm⁻¹ (–NH–CO–); MS (70 eV): *m/z* 239 (M^+ , 33%), 182 (M^+ , 57, 100%).

13: Farbloses Öl; ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.49 (s, 9 H; C(CH₃)₃), 1.52 (s, 9 H; C(CH₃)₃), 3.92 (s, 3 H; OCH₃), 6.91 (s, 1 H; H-3), 8.35 (s, 1 H; H-6); MS (70 eV): *m/z* 221 (M^+ , 16%), 206 ($M^+ - CH_3$, 68%); hochauflötes MS: M^+ = 221.1755 (ber. 221.1778).

[*] Prof. Dr. I. Murata, Prof. Dr. K. Yamamoto, Dipl.-Chem. S. Yamazaki, H. Oseido
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Um die fehlende Doppelbindung einzuführen, wurde zunächst eine Pummerer-Reaktion^[12] mit dem Sulfoxid 10,