

Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 51 866, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

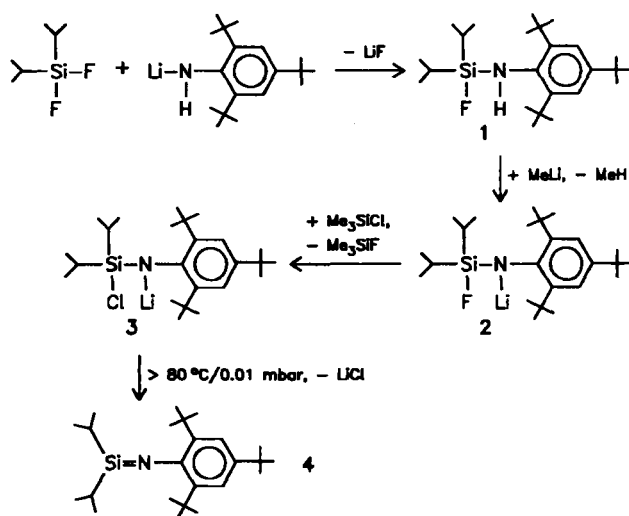
- [7] Die Azentrität ist der Abstand der Projektion des Lithiumatoms auf die Ringebene vom geometrischen Schwerpunkt des C_4B_2 -Rings.
- [8] **Arbeitsvorschrift:** 7: Umsetzung in THF, Kristallisation aus Hexan bei -30°C , Ausb. 20%; gelbe Nadeln, $F_p = 162\text{--}164^\circ\text{C}$, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sehr gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. – $^1\text{H-NMR}$ (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). $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 30.4$. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 92.8$ (s, C_6Me_6), 88.0 (d, $^1J = 159.2$ Hz; C-4/C-5), 73.4 (d, br, $^1J \approx 125$ Hz; C-3/C-6), 42.6 (q, $^1J = 130.0$ Hz; 4CH₃), 17.4 (q, $^1J = 127.4$ Hz; $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$). MS (70 eV): m/z 426 (M^+ , 41%), 371 ($M^+ - \text{BNMe}_2$, 100%).
- [9] **Arbeitsvorschrift:** 8: Umsetzung in THF, Kristallisation aus Hexan bei -80°C (zweimal), Ausb. 58%; dunkelrote Kristalle, $F_p = 104\text{--}106^\circ\text{C}$, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sehr gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 4.99$ (m, 4-H/5-H), 4.16 (m, 8CH), 3.70 (m, 3-H/6-H), 2.88 (s, 4Me), 2.33–1.60 (m, 8CH₂). $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 19$. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 78.6$ (d, br, $^1J = 144$ Hz; C-3/C-6), 74.9 (d, $^1J = 170.6$ Hz; C-4/C-5), 71.7 (dd, $^1J = 158.2$, $^2J = 6.9$ Hz; 8CH), 42.6 (q, $^1J = 135.9$ Hz; 4CH₃), 32.0 (t, $^1J = 126.9$ 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.

Diisopropyl-(2,4,6-*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, 1. 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 ($\text{Bu}_2\text{Si} = \text{N-Si}(\text{tBu})_3$) 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 Amino-chlorsilan **3**^[6] überführt wird. **3** kristallisiert darstellungsbedingt als THF-Addukt^[7]; sein $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signal ist wie für derartige Li-Salze üblich gegenüber dem von $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 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 Molekulation 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°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 $^{29}\text{Si-NMR}$ -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 $^1J_{\text{CC}} = 58$ Hz der Isopropylsubstituenten am Siliciumatom ist ein weiterer Hinweis auf ein sp^2 -hybridisiertes Atom in Nachbarstellung.

Arbeitsvorschrift

5.35 g (0.02 mol) $\text{LiNHC}_6\text{H}_4(\text{CMe}_3)_3$ in 50 mL THF/*n*-Hexan werden rasch zu 3.05 g (0.02 mol) $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{SiF}_2$ 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 $^{19}\text{F-NMR}$ -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°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%); $K_p = 106^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS (70 eV): m/z 393 (M^+); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3410$ cm^{-1} (NH); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , internes TMS): $\delta = 12.76$ (SiCH_3 , $^2J_{\text{CF}} = 20.13$ Hz), 17.63 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J = 35.85$ Hz), 31.71 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 32.94 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), $^2J_{\text{CF}} = 1.26$ Hz), 34.64 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 37.08 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 123.00 (*m*-C), 137.78 (NC, $^3J_{\text{CF}} = 1.9$ Hz), 145.49, 147.3 (*o*/*p*-C); $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , internes C_6F_6): $\delta = 17.1$; $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , internes TMS): $\delta = -4.7$ ($^1J_{\text{SiF}} = 307.3$ Hz).
- [5] **2**: $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , Et_2O , internes C_6F_6): $\delta = 31.2$; $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , Et_2O , internes TMS): $\delta = -26.9$ ($^1J_{\text{SiF}} = 296.5$ Hz); MS (FD-Messung): $m/z = 409$ [$M - \text{Li} + \text{H}$] $^+$, 373 (M^+ von **4**).
- [6] **3**: THF: Ausbeute bezogen auf **1** >90%; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , internes TMS): $\delta = 19.55$, 20.14 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.60, 68.02 (THF), 32.18 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.42 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 37.11 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 122.5 (*m*-C), 136.6, 142.3, 154.0 (*i*/*o*/*p*-C); $^1\text{Li-NMR}$ (C_6D_6 , externes 1 M LiCl): $\delta = -0.5$, $^{29}\text{Si-NMR}$ (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 SiN-Abstand (164.9 pm).
- [8] U. Klingebiel, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2735; *Z. Naturforsch.* B33 (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%); $F_p = 97\text{--}99^\circ\text{C}$; Sublimation: $>80^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS (70 eV): m/z 373 (90%, M^+), 358 (100, [$M - \text{CH}_3$] $^+$), 330 (92, [$M - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$] $^+$), Molekulargewicht für M^+ ber. 373.31648, gef. 373.31648; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.01$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, d), 1.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, m), 1.42 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.64 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 7.44 (*m*-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 17.78$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.67 (SiCH_3 , $^1J_{\text{SiC}} = 55$ Hz, $^1J_{\text{CC}} = 58$ Hz), 31.66 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 32.29 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 34.60

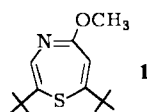
(*p*-C(CH₃)₃), 36.46 (*o*-C(CH₃)₃), 121.22, 134.21, 137.31, 147.65 (Benzol-C); ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = 60.33.

- [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. Michalczyk, 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 *Kagetoshi Yamamoto, Shoko Yamazaki, Hiroki Osedo und Ichiro Murata**

An Siebenringheterocyclen wie Oxepinen, Azepinen und Thiopinen besteht nach wie vor großes Interesse^[1]. Während unsubstituiertes Oxepin^[2] und Azepin^[3] bereits synthetisiert wurden, konnte Thiopin wegen seiner thermischen Instabilität noch nicht hergestellt werden. Kürzlich gelang es uns zu zeigen, daß monocyclische Thiopine, die in 2,7-Stellung sperrige Substituenten tragen, überraschend stabil sind^[4,5]. Während 2,7-Diisopropyl-5-ethoxycarbonyl-4-methylthiopin schon bei –78 °C Schwefel abspaltet^[6], ist die entsprechende 2,7-Di-*tert*-butyl-Verbindung bis 130 °C stabil^[4,5]. Dieser Stabilitätzuwachs 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).

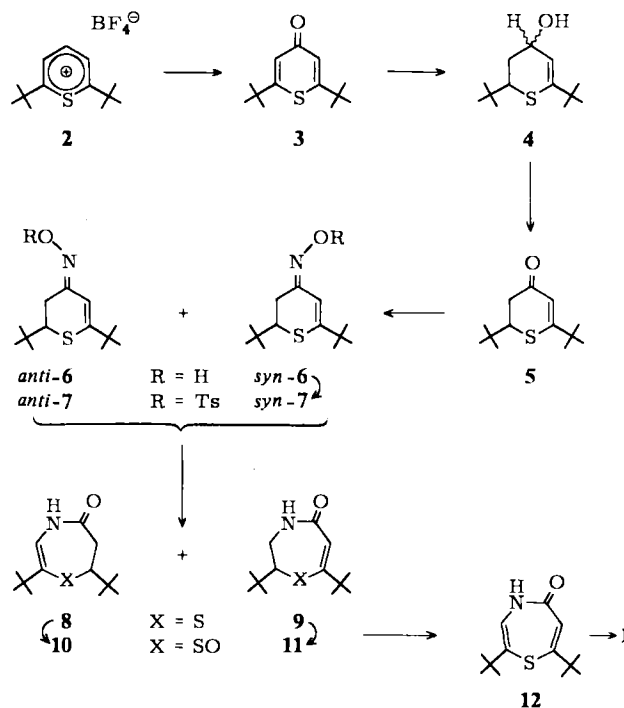


Tabelle 1. Einige physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **1**, **3**, **5**, *syn*-**6** + *anti*-**6**, *syn*-**7** + *anti*-**7**, **8**, **9**, **12** und **13**.

1 : Blaßgelbes Öl; ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): δ = 1.20 (s, 9H; C(CH ₃) ₃), 1.21 (s, 9H; C(CH ₃) ₃), 3.73 (s, 3H; OCH ₃), 6.02 (d, ³ J(6,3) = 1.0 Hz, 1H; H-6), 6.78 (d, 1H; H-3); ¹³ C-NMR (22.5 MHz, CDCl ₃): 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): ν̄ = 1640 cm ⁻¹ (C=N); MS (70 eV): m/z 253 (M ⁺ , 28%), 238 (M ⁺ – CH ₃ , 24%), 211 (54%), 181 (100%); hochaufgelöstes 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); ¹ H-NMR (60 MHz, CDCl ₃): δ = 1.37 (s, 18H; C(CH ₃) ₃), 6.87 (s, 2H); IR (KBr): ν̄ = 1610 cm ⁻¹ (C=O).
5 : Farblose Kristalle, Fp = 52.5–53.5 °C (aus Hexan); ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): δ = 1.04 (s, 9H; 2-C(CH ₃) ₃), 1.24 (s, 9H, 6-C(CH ₃) ₃), 3.21 (dd, ³ J(2,3a) = 3.4, ³ J(2,3b) = 13.5 Hz; H-2), 2.71 (dd, ³ J(3a,3b) = 16.1 Hz; H-3a), 2.42 (dd; H-3b), 6.20 (s, H-5); IR (KBr): ν̄ = 1640 cm ⁻¹ (C=O); MS (70 eV): m/z 226 (M ⁺ , 5%).
<i>syn</i> - 6 + <i>anti</i> - 6 : ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): δ = 6.84 (s; H-5 von <i>syn</i> - 6 , relative Intensität = 1), 6.22 (s, H-5 von <i>anti</i> - 6 , relative Intensität = 2), die übrigen Signale überlappen; MS (70 eV): m/z 241 (M ⁺ , 81%).
<i>syn</i> - 7 + <i>anti</i> - 7 : ¹ H-NMR (60 MHz, CDCl ₃): δ = 0.97 (s, 9H), 1.11 (s, 9H), 2.00–3.50 (m, 3H), 7.13–7.38 (m, 2H), 7.72–7.88 (m, 2H), 2.38 (s, Aryl-CH ₃ von <i>anti</i> - 7 , relative Intensität = 2), 2.43 (s, Aryl-CH ₃ von <i>syn</i> - 7 , relative Intensität = 1), 6.07 (s, H-5 von <i>anti</i> - 7 , relative Intensität = 2), 6.55 (s, H-5 von <i>syn</i> - 7 , relative Intensität = 1).
8 : Farblose Kristalle, Fp = 147–147.5 °C (aus Methanol); ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): δ = 1.04 (s, 9H, 7-C(CH ₃) ₃), 1.22 (s, 9H, 2-C(CH ₃) ₃), 2.69 (d, ³ J(6,7) = 7.3 Hz, 2H; H-6), 3.60 (t; H-7), 6.32 (d, ³ J(3,NH) = 3.6 Hz; H-3), 7.15 (br. s, NH); IR (KBr): ν̄ = 1665 cm ⁻¹ (C=O); MS (70 eV): m/z 241 (M ⁺ , 100%).
9 : Farblose Kristalle, Fp = 141–142 °C (aus Hexan); ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): δ = 1.04 (s, 9H; 2-C(CH ₃) ₃), 1.26 (s, 9H; 7-C(CH ₃) ₃), 3.32–3.64 (m, 3H; H-2,3a,3b), 6.15 (d, ⁴ J(6,NH) = 1.4 Hz; H-6), 6.82 (br. s, NH); IR (KBr): ν̄ = 1650 cm ⁻¹ (C=O); MS (70 eV): m/z 241 (M ⁺ , 82%).
12 : Farblose Kristalle, Fp = 125–126 °C (aus Hexan); ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): δ = 1.18 (s, 9H, C(CH ₃) ₃), 1.22 (s, 9H, C(CH ₃) ₃), 6.17 (d, ⁴ J(6,NH) = 1.8 Hz; H-6), 6.27 (d, ³ J(3,NH) = 4.6 Hz; H-3), 7.12 (br. s, NH); IR (KBr): ν̄ = 1662, 1640 cm ⁻¹ (–NH–CO–); MS (70 eV): m/z 239 (M ⁺ , 33%), 182 (M ⁺ – 57, 100%).
13 : Farbloses Öl; ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): δ = 1.49 (s, 9H; C(CH ₃) ₃), 1.52 (s, 9H; C(CH ₃) ₃), 3.92 (s, 3H; OCH ₃), 6.91 (s, 1H; H-3), 8.35 (s, 1H; H-6); MS (70 eV): m/z 221 (M ⁺ , 16%), 206 (M ⁺ – CH ₃ , 68%); hochaufgelöstes MS: M ⁺ = 221.1755 (ber. 221.1778).

[*] Prof. Dr. I. Murata, Prof. Dr. K. Yamamoto, Dipl.-Chem. S. Yamazaki, H. Osedo
 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**,