

(*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.

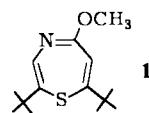
[11] A. G. Brook, K. D. Safa, P. D. Lickiss, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc. 107* (1985) 4335; N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem. 97* (1985) 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24* (1985) 229.

[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).

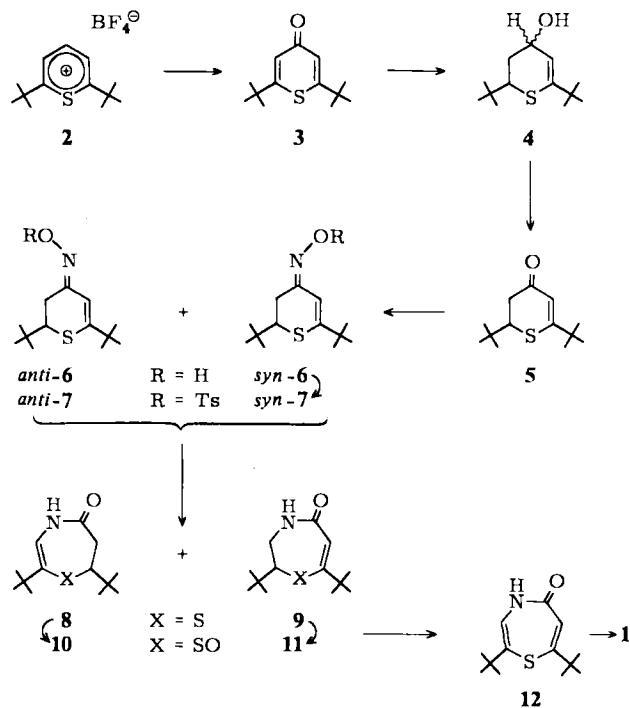


Tabelle 1. Einige physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 1, 3, 5, *syn*-6 + *anti*-6, *syn*-7 + *anti*-7, 8, 9, 12 und 13.

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 ($M^+ - \text{CH}_3$, 24%), 211 (54%), 181 (100%); hochauflößtes 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%).

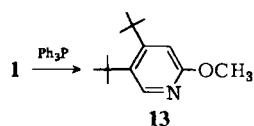
12: Farblose Kristalle, Fp = 125–126°C (aus Hexan); ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 6.17 (d, ⁴J(6,NH) = 1.8 Hz; H-6), 6.27 (d, ³J(3,NH) = 4.6 Hz; H-3), 7.12 (br. s, NH); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1662, 1640 cm⁻¹ (–NH–CO–); MS (70 eV): *m/z* 239 (M^+ , 33%), 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 ($M^+ - \text{CH}_3$, 68%); hochauflößtes 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,

das aus dem Hauptisomer **8** in 91% Ausbeute durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoësäure erhalten wird, durchgeführt. Dabei entsteht jedoch nur eine komplexe Mischung nicht identifizierter Produkte. Dagegen kann in das Sulfoxid **11**, das quantitativ aus **9** gebildet wird, unter den gleichen Reaktionsbedingungen ($\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$ in H_2CCl_2 , RT, 3 h) eine zweite Doppelbindung eingeführt werden. Man erhält so das gewünschte Dien **12** in 79% Ausbeute^[13]. **12** wird mit $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ in H_2CCl_2 in 65% Ausbeute in das Lactim **1**, ein blaßgelbes Öl, überführt. Elementaranalyse und spektrale Daten (Tabelle I) sind mit der Thiazepinstruktur in Einklang. **1** ist bis 130°C stabil: Man beobachtet $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ innerhalb 20 h keine Schwefeleliminierung. Dagegen entsteht bei der Thermolyse in Benzol (110°C , 7 h, abgeschmolzenes Rohr) in Gegenwart einer äquimolaren Menge Triphenylphosphan in 77% Ausbeute 4,5-Di-*tert*-butyl-2-methoxypyridin **13** als farbloses Öl.



Die Ursache für die thermische Stabilität von **1** dürften die beiden *tert*-Butylgruppen sein; der elektronische Einfluß der Methoxygruppe bleibt zu klären.

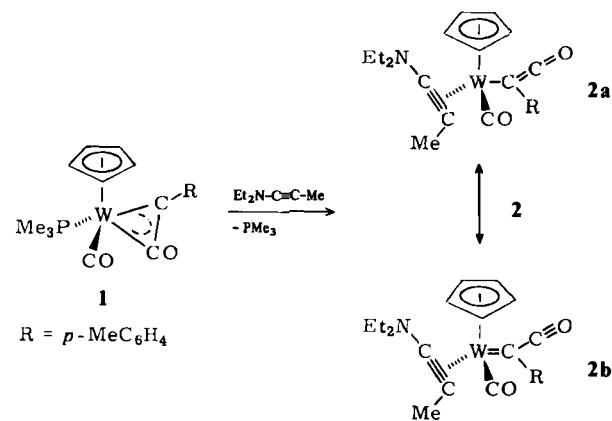
Eingegangen am 3. März 1986 [Z 1688]

- [1] Übersichten: a) E. Vogel, H. Günther, *Angew. Chem.* 79 (1967) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 385; b) L. A. Paquette in J. P. Snyder (Hrsg.): *Nonbenzenoid Aromatics*, Vol. 1, Academic Press, New York 1969, S. 249; c) L. Field, D. L. Tuleen, V. J. Traynelis in A. Rosowsky (Hrsg.): *Heterocyclic Compounds*, Vol. 26, Wiley, New York 1972, Kapitel X und XI; d) T. Mukai, T. Kumagai, Y. Yamashita, *Heterocycles* 15 (1981) 1569; e) D. M. Jerina, H. Yagi, J. W. Daly, *ibid.* 1 (1973) 267; f) U. Eisner, Krishnamurthy, *Int. J. Sulfur Chem.* 6 (1971) 267; g) I. Murata, K. Nakasugi, *Top. Curr. Chem.* 97 (1981) 33.
- [2] E. Vogel, R. Schubart, W. A. Böll, *Angew. Chem.* 76 (1964) 535; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 510; H. Prinzbach, M. Arguelles, E. Druckrey, *ibid.* 78 (1966) 1057 bzw. 5 (1966) 1039.
- [3] E. Vogel, J.-J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmidkler, H. Stegelmeyer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1016.
- [4] K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5059; I. Murata, K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi, K. Yamamoto, *Croat. Chem. Acta* 53 (1980) 615.
- [5] K. Yamamoto, S. Yamazaki, Y. Kohashi, I. Murata, Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3195.
- [6] S. Yano, K. Nishino, K. Nakasugi, I. Murata, *Chem. Lett.* 1978, 723.
- [7] R. Gleiter, G. Krennrich, D. Cremer, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6874.
- [8] K.-H. Wünsch, A. Ehlers, *Z. Chem.* 10 (1970) 361.
- [9] Hochsubstituierte monocyclische 1,3-Thiazepine: R. R. Schmidt, G. Berger, *Synthesis* 1974, 187.
- [10] Alternative Synthesen von **3**: K. Kawamura, H. Katsuyama, H. Sato, DOS 3011279, *Chem. Abstr.* 94 (1981) 141207a; M. R. Detty, J. W. Hassett, B. J. Murray, G. A. Reynolds, *Tetrahedron* 41 (1985) 4853.
- [11] Wir untersuchten ohne Erfolg die Beckmann-Umlagerung von 2,6-Di-*tert*-butylthiopyranonoxim (blaßgelbe Kristalle, $\text{Fp} = 138-140^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (s, 9 H), 1.33 (s, 9 H), 6.41 (s, 1 H), 7.67 (s, 1 H); MS: m/z 239 (M^+)) und seinem Tosylat (farblose Prismen, $\text{Fp} = 151-152^\circ\text{C}$ (Benzol), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.26$ (s, 9 H), 1.32 (s, 9 H), 2.43 (s, 3 H), 6.49 (d, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.07 (d, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.31 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.91 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H)), die aus **3** über das entsprechende Thioketon (rote Prismen, $\text{Fp} = 138-139^\circ\text{C}$ (Hexan); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s, 18 H), 6.80 (s, 2 H)) erhalten wurden.
- [12] Erfolgreiche Pummerer-Reaktion in einem siebengliedrigen Ring: K. Yamamoto, S. Yamazaki, I. Murata, *Angew. Chem.* 97 (1985) 206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 214.
- [13] Aus dem **11** entsprechenden Diphenyl-Derivat entsteht unter den Bedingungen der Pummerer-Reaktion ein Pyridin- und ein 1,2-Thiazolidin-Derivat.

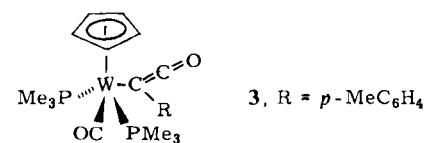
Variables Elektronendonorvermögen von Alkinliganden – Synthese und Struktur von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -1-diethylamino-1-propin)(η^1 -*p*-methylphenylketenyl)wolfram**

Von **Fritz R. Kreißl**^{*}, **Gabriele Reber** und **Gerhard Müller**

Der Ketenylligand $-\text{C}(\text{R})=\text{C}=\text{O}$ ist in Übergangsmetallkomplexen je nach den elektronischen Erfordernissen des Metallatoms η^1 ^[1, 2] oder η^2 -koordiniert^[3]. In beiden Fällen zeichnet er sich durch eine ausgeprägte Elektrophilie aus. Deshalb sollten elektronenreiche Inamine wie 1-Diethylamino-1-propin in einer Cycloaddition mit der $\text{C}=\text{C}$ - oder $\text{C}=\text{O}$ -Bindung des Ketenylliganden reagieren^[4]. Überraschend führt jedoch die Umsetzung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(*p*-methylphenylketenyl)(trime-thylphosphan)wolfram **1** mit dem genannten Inamin unter Ersatz von Trimethylphosphan und Öffnung des WC_2 -Dreirings in **1** zu dem Alkin(ketenyl)-Komplex **2**, der nach spektroskopischen Befunden (IR, NMR) einen η^1 -gebundenen *p*-Methylphenylketenylliganden enthält.



In **2** sollte der Ketenylligand als 1e-Donor fungieren, während unter Annahme einer 18e-Konfiguration am Wolframatom der Inaminligand als 4 π -Elektronen-Donor fungieren müßte. Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] liefert jedoch überraschend Hinweise auf eine geringere Donorwirkung des Inamin- und eine stärkere des Ketenylliganden. Die pseudotetraedrische Struktur von **2** (Abb. 1) ist durch eine kurze $\text{W}-\text{C}_{\text{keten}}$ -Bindung (2.171(6) Å) gekennzeichnet, deren Länge im Bereich der von $\text{W}=\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindungen^[6, 7] liegt. Sie ist insbesondere deutlich kürzer als die $\text{W}-\text{C}_{\text{keten}}$ -Bindung im verwandten *p*-Methylphenylketenyl-Komplex **3** (2.27(2) Å)^[1].



Daß die Struktur von **2** durch die beiden mesomeren Grenzstrukturen **2a** und **2b** beschrieben werden muß, wird durch die Abstände $\text{C}1-\text{C}2$ (1.301(8) Å) und $\text{C}2-\text{O}2$

[*] Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl, Dipl.-Chem. G. Reber, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Übergangsmetallketten-Verbindungen, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn J. Riede für Hilfe bei der Röntgen-Strukturuntersuchung. – 26. Mitteilung: W. J. Sieber, D. Neugebauer, F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch.* B 40 (1985) 1500.