

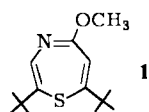
(*p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 36.46 (*o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 121.22, 134.21, 137.31, 147.65 (Benzol-C); <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 60.33.

- [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<sup>[1]</sup>. Während unsubstituiertes Oxepin<sup>[2]</sup> und Azepin<sup>[3]</sup> 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<sup>[4,5]</sup>. Während 2,7-Diisopropyl-5-ethoxycarbonyl-4-methylthiopin schon bei –78°C Schwefel abspaltet<sup>[6]</sup>, ist die entsprechende 2,7-Di-*tert*-butyl-Verbindung bis 130°C stabil<sup>[4,5]</sup>. Dieser Stabilitätzuwachs beruht auf der starken Abstoßung zwischen den beiden *tert*-Butylgruppen in dem als Zwischenstufe der Schwefeleliminierung angenommenen Thianorcaradien<sup>[7]</sup>. Sperrige Gruppen könnten auch das Thiazepingerüst stabilisieren, von dem bisher nur anellierte Derivate bekannt sind<sup>[8,9]</sup>. 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<sup>[4]</sup> und anschließend mit dem Sarett-Reagens zu 2,6-Di-*tert*-butylthiopyran-4-on **3** oxidiert (Ausbeute 56%)<sup>[10]</sup>. Die Beckmann-Umlagerung des Oxims von **3** (oder von dessen Tosylat) direkt zum siebengliedrigen Thiazepinring gelang nicht<sup>[11]</sup>. Vor der Beckmann-Umlagerung muß eine Doppelbindung in **3** reduziert werden.

Die Reduktion von **3** in Tetrahydrofuran (THF) mit NaBH<sub>4</sub> (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 <sup>1</sup>H-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 Et<sub>3</sub>N 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).

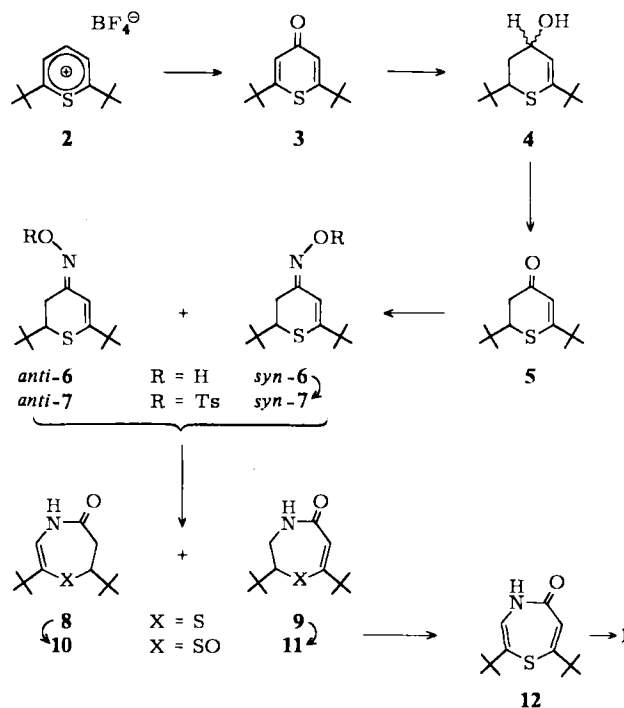


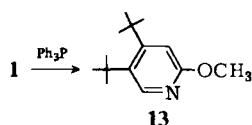
Tabelle 1. Einige physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **1**, **3**, **5**, *syn*-**6** + *anti*-**6**, *syn*-**7** + *anti*-**7**, **8**, **9**, **12** und **13**.

<b>1</b> : Blaßgelbes Öl; <sup>1</sup> H-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.20 (s, 9H; C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.21 (s, 9H; C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.73 (s, 3H; OCH <sub>3</sub> ), 6.02 (d, <sup>3</sup> J(6,3) = 1.0 Hz, 1H; H-6), 6.78 (d, 1H; H-3); <sup>13</sup> C-NMR (22.5 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): 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 <sup>-1</sup> (C=N); MS (70 eV): m/z 253 (M <sup>+</sup> , 28%), 238 (M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> , 24%), 211 (54%), 181 (100%); hochaufgelöstes MS: M <sup>+</sup> = 253.1493 (ber. 253.1499). UV (Cyclohexan): λ <sub>max</sub> (log ε) = 244 (3.77), 340 (2.36) nm.
<b>3</b> : Farblose Nadeln, Fp = 97–99°C (aus Hexan); <sup>1</sup> H-NMR (60 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.37 (s, 18H; C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 6.87 (s, 2H); IR (KBr): ν̄ = 1610 cm <sup>-1</sup> (C=O).
<b>5</b> : Farblose Kristalle, Fp = 52.5–53.5°C (aus Hexan); <sup>1</sup> H-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.04 (s, 9H; 2-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.24 (s, 9H, 6-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.21 (dd, <sup>3</sup> J(2,3a) = 3.4, <sup>3</sup> J(2,3b) = 13.5 Hz; H-2), 2.71 (dd, <sup>3</sup> J(3a,3b) = 16.1 Hz; H-3a), 2.42 (dd; H-3b), 6.20 (s, H-5); IR (KBr): ν̄ = 1640 cm <sup>-1</sup> (C=O); MS (70 eV): m/z 226 (M <sup>+</sup> , 5%).
<i>syn</i> - <b>6</b> + <i>anti</i> - <b>6</b> : <sup>1</sup> H-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 6.84 (s; H-5 von <i>syn</i> - <b>6</b> , relative Intensität = 1), 6.22 (s, H-5 von <i>anti</i> - <b>6</b> , relative Intensität = 2), die übrigen Signale überlappen; MS (70 eV): m/z 241 (M <sup>+</sup> , 81%).
<i>syn</i> - <b>7</b> + <i>anti</i> - <b>7</b> : <sup>1</sup> H-NMR (60 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): 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 <sub>3</sub> von <i>anti</i> - <b>7</b> , relative Intensität = 2), 2.43 (s, Aryl-CH <sub>3</sub> von <i>syn</i> - <b>7</b> , relative Intensität = 1), 6.07 (s, H-5 von <i>anti</i> - <b>7</b> , relative Intensität = 2), 6.55 (s, H-5 von <i>syn</i> - <b>7</b> , relative Intensität = 1).
<b>8</b> : Farblose Kristalle, Fp = 147–147.5°C (aus Methanol); <sup>1</sup> H-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.04 (s, 9H, 7-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.22 (s, 9H, 2-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 2.69 (d, <sup>3</sup> J(6,7) = 7.3 Hz, 2H; H-6), 3.60 (t; H-7), 6.32 (d, <sup>3</sup> J(3,NH) = 3.6 Hz; H-3), 7.15 (br. s, NH); IR (KBr): ν̄ = 1665 cm <sup>-1</sup> (C=O); MS (70 eV): m/z 241 (M <sup>+</sup> , 100%).
<b>9</b> : Farblose Kristalle, Fp = 141–142°C (aus Hexan); <sup>1</sup> H-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.04 (s, 9H; 2-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.26 (s, 9H; 7-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.32–3.64 (m, 3H; H-2,3a,3b), 6.15 (d, <sup>4</sup> J(6,NH) = 1.4 Hz; H-6), 6.82 (br. s, NH); IR (KBr): ν̄ = 1650 cm <sup>-1</sup> (C=O); MS (70 eV): m/z 241 (M <sup>+</sup> , 82%).
<b>12</b> : Farblose Kristalle, Fp = 125–126°C (aus Hexan); <sup>1</sup> H-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.18 (s, 9H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.22 (s, 9H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 6.17 (d, <sup>4</sup> J(6,NH) = 1.8 Hz; H-6), 6.27 (d, <sup>3</sup> J(3,NH) = 4.6 Hz; H-3), 7.12 (br. s, NH); IR (KBr): ν̄ = 1662, 1640 cm <sup>-1</sup> (–NH–CO–); MS (70 eV): m/z 239 (M <sup>+</sup> , 33%), 182 (M <sup>+</sup> – 57, 100%).
<b>13</b> : Farbloses Öl; <sup>1</sup> H-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.49 (s, 9H; C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.52 (s, 9H; C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 3.92 (s, 3H; OCH <sub>3</sub> ), 6.91 (s, 1H; H-3), 8.35 (s, 1H; H-6); MS (70 eV): m/z 221 (M <sup>+</sup> , 16%), 206 (M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> , 68%); hochaufgelöstes MS: M <sup>+</sup> = 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<sup>[12]</sup> mit dem Sulfoxid **10**,

das aus dem Hauptisomer **8** in 91% Ausbeute durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure 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 ( $F_3CCO_2H$  in  $H_2CCl_2$ , RT, 3 h) eine zweite Doppelbindung eingeführt werden. Man erhält so das gewünschte Dien **12** in 79% Ausbeute<sup>[13]</sup>. **12** wird mit  $Me_3O^+BF_4^-$  in  $H_2CCl_2$  in 65% Ausbeute in das Lactim **1**, ein blaßgelbes Öl, überführt. Elementaranalyse und spektrale Daten (Tabelle 1) sind mit der Thiazepinstruktur in Einklang. **1** ist bis 130°C stabil: Man beobachtet  $^1H$ -NMR-spektroskopisch in  $[D_8]Toluol$  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.

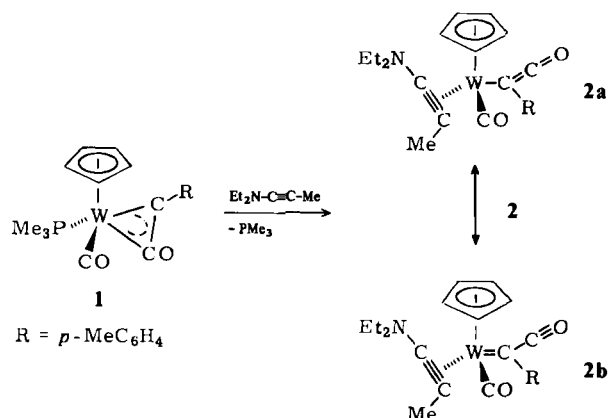
Eingegangen am 3. März 1986 [Z 1688]

- [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. Nakasujii, *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. Schmickler, H. Stegelmeier, *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. Nakasujii, 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. Dett, 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,  $F_p = 138-140^\circ C$ ;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.28$  (s, 9H), 1.33 (s, 9H), 6.41 (s, 1H), 7.67 (s, 1H); MS:  $m/z$  239 ( $M^+$ ) und seinem Tosylat (farblose Prismen,  $F_p = 151-152^\circ C$  (Benzol),  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.26$  (s, 9H), 1.32 (s, 9H), 2.43 (s, 3H), 6.49 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H), 7.07 (d,  $J = 1.3$  Hz, 1H), 7.31 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.91 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), die aus **3** über das entsprechende Thioke-ton (rote Prismen,  $F_p = 138-139^\circ C$  (Hexan);  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.40$  (s, 18H), 6.80 (s, 2H)) 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-Thiazolidon-Derivat.

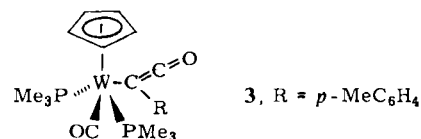
## Variables Elektronendonormögen von Alkinliganden – Synthese und Struktur von Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -1-diethylamino-1-propin)( $\eta^1$ -*p*-methylphenylketenyl)wolfram\*\*

Von Fritz R. Kreißl\*, Gabriele Reber und Gerhard Müller

Der Ketenylligand  $-C(R)=C=O$  ist in Übergangsmetallkomplexen je nach den elektronischen Erfordernissen des Metallatoms  $\eta^1$ <sup>[1,2]</sup> oder  $\eta^2$ -koordiniert<sup>[3]</sup>. 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 C=C- oder C=O-Bindung des Ketenylliganden reagieren<sup>[4]</sup>. Überraschend führt jedoch die Umsetzung von Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(*p*-methylphenylketenyl)(trimethylphosphan)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  $\eta^1$ -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 $\pi$ -Elektronen-Donor fungieren müßte. Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> 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 W–C<sub>Keten</sub>-Bindung (2.171(6) Å) gekennzeichnet, deren Länge im Bereich der von W=C<sub>Carben</sub>-Bindungen<sup>[6,7]</sup> liegt. Sie ist insbesondere deutlich kürzer als die W–C<sub>Keten</sub>-Bindung im verwandten *p*-Methylphenylketenyl-Komplex **3** (2.27(2) Å)<sup>[1]</sup>.



Daß die Struktur von **2** durch die beiden mesomeren Grenzstrukturen **2a** und **2b** beschrieben werden muß, wird durch die Abstände C1–C2 (1.301(8) Å) und C2–O2

[\*] 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

[\*\*] Übergangsmetallketen-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. B40* (1985) 1500.