

pm<sup>[13]</sup>) entsprechen demzufolge einer Formulierung von 4 mit einem hohen Phosphor-Stickstoff-Dreifachbindungsanteil ([:P≡N—Aryl]<sup>®</sup>); auch für das isoelektronische Arylsilaisocyanid :Si≡N—Aryl wird eine SiN-Dreifachbindung angenommen<sup>[14]</sup>.

## Experimentelles

1: Eine Lösung von 3.70 g (14.2 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylamin in 5 mL Pentan wird mit  $\text{PCl}_3$  im Überschuss (113 mmol) und  $\text{Et}_3\text{N}$  (148.5 mmol) versetzt und bis zur vollständigen Umsetzung (5 d) bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Hydrochlorid wird über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus wenig *n*-Hexan erhält man 1 als tiefroten Feststoff. Ausb. 3.88 g (72%);  $\text{Fp} = 93\text{--}94^\circ\text{C}$ , MS:  $m/z$  325 ( $M^+$  60%), 310 ( $M^+ - \text{CH}_3$ , 100), 290 ( $M^+ - ^{35}\text{Cl}$ , 18) und weitere Signale;  $^{13}\text{C-NMR}$  (Hexan/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 138.6$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.3$  (s, 9 H, *p*-tBu), 1.5 (s, 18 H, *o*-tBu), 7.6 (d,  $J_{\text{HP}} = 2.1$  Hz, 2 H, Aryl);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.0$  (d,  $J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 31.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 1.0$  Hz, *p*-CC<sub>3</sub>), 35.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 1.3$  Hz, *p*-CC<sub>3</sub>), 35.9 (d,  $J_{\text{CP}} = 1.8$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 122.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.6$  Hz, PNCCC), 138.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 40.6$  Hz, PNC), 139.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz, PNCC), 147.4 (d,  $J_{\text{CP}} = 5.8$  Hz, PNCCCC).

2, 3: Eine Lösung von 0.84 g (4.2 mmol) 1 in 10 mL *n*-Hexan wird bei 0 °C mit der äquimolaren Menge an Me<sub>2</sub>SiBr bzw. Me<sub>2</sub>SiI tropfenweise versetzt. Nach 3 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, und der verbleibende rote (2) bzw. braune (3) Feststoff wird durch Umkristallisation aus Pentan/Toluol (5:1) gereinigt. Ausb. 0.67 g (43%),  $F_p = 79\text{--}81^\circ\text{C}$ , 0.79 g (45%) 3,  $F_p = 87\text{--}89^\circ\text{C}$ . - 2: MS: *m/z* 369 ( $M^+$ , 11%), 354 ( $M^+ - \text{CH}_3$ , 8), 290 ( $M^+ - {}^{79}\text{Br}$ , 86) und weitere Signale; <sup>31</sup>P-NMR (Hexan/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 153.3$ ; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.3$  (s, 9 H, *p*-tBu), 1.5 (s, 18 H, *o*-tBu), 7.6 (d,  $J_{\text{HP}} = 2.4$  Hz, 2 H, Aryl); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 31.2$  (d,  $J_{\text{CP}} = 2.2$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 31.5 (d,  $J_{\text{CP}} = 1.5$  Hz, *p*-CC<sub>3</sub>), 35.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 1.5$  Hz, *p*-CC<sub>3</sub>), 36.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.2$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 122.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.7$  Hz, PCNCC<sub>3</sub>), 139.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 44.8$  Hz, PNC<sub>3</sub>), 139.7 (d,  $J_{\text{CP}} = 11.0$  Hz, PNCO<sub>3</sub>), 148.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 5.9$  Hz, PNCCCC<sub>3</sub>).

3: MS:  $m/z$  417 ( $M^+$ , 1%), 290 ( $M^+ - ^{127}I$ , 100), und weitere Signale;  $^{31}P$ -NMR (Toluol/ $C_6D_6$ ):  $\delta = 217.7$ ;  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.4$  (s, 9 H, *p*-iBu), 1.5 (s, 18 H, *o*-Bu), 7.5 (d,  $J_{HP} = 2.4$  Hz, 2 H, Aryl);  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 31.3$  (d,  $J_{CP} = 1.5$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 31.6 (d,  $J_{CP} = 2.2$  Hz, *p*-CC<sub>3</sub>), 35.1 (d,  $J_{CP} = 1.5$  Hz *p*-CC<sub>3</sub>), 36.2 (d,  $J_{CP} = 1.5$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 122.3 (d,  $J_{CP} = 3.7$  Hz, PNCCC), 138.3 (d,  $J_{CP} = 11.0$  Hz, PNCC), 140.4 (d,  $J_{CP} = 50.3$  Hz, PNC), 148.6 (d,  $J_{CP} = 5.9$  Hz, PNCCCC).

4: Eine Lösung von 1.9 g (5.83 mmol) 1 in 10 mL Toluol wird bei 0°C mit 0.78 g (5.83 mmol)  $\text{AlCl}_3$  versetzt. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird zweimal aus  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) umkristallisiert. Ausb. 1.57 g (59%) schwach gelbe Kristalle.  $\text{Fp} = 132-135^\circ\text{C}$  (Zers.). MS: kein reproduzierbares Spektrum;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{Toluol}/\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 79.3$  ppm.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.3$  (s, 9 H,  $p$ -Bu), 1.6 (s, 18 H,  $\sigma$ -Bu), 7.5 (d,  $J_{\text{HP}} = 4.5$  Hz, 2 H, Aryl);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 29.9$  (d,  $J_{\text{CP}} = 1.5$  Hz,  $\sigma$ -CC<sub>3</sub>), 30.4 (s,  $p$ -CC<sub>3</sub>), 35.1 (s,  $p$ -CC<sub>3</sub>), 35.9 (s,  $\sigma$ -CC<sub>3</sub>), 123.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz, PNCCC), 153.3 (d,  $J_{\text{CP}} = 5.9$  Hz, PNC), 153.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 5.1$  Hz, PNCC), 157.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 8.8$  Hz, PNCCC).

Eingegangen am 19. Mai  
veränderte Fassung am 7. September 1988 [Z 2770]

- [1] S. Patai: *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Wiley, New York 1978.

[2] a) E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034; b) L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. B. Drapailo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 319; c) M. Yoshifushi, K. Shibayama, K. Toyota, N. Inamoto, S. Nagase, *Chem. Lett.* 1985, 237; d) E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla, *Chimia* 40 (1986) 202; e) V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 56 (1986) 714; f) D. Barion, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1987.

[3] a) E. Niecke, M. Lysek, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 605; b) V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 1402; c) E. Niecke, D. Barion, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

[4] Vgl. hierzu den Donor-Acceptor-Komplex  $[R_3PSe_2][PNC_6H_2Bu_3]$ : E. Niecke, F. Reichert, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 12.

[5] Röntgenstrukturanalyse von 1: Rote Kristalle ( $0.5 \times 0.5 \times 0.8 \text{ mm}^3$ )  
 $M_r = 325.8$ , Raumgruppe  $Pna_1$ ,  $a = 25.518(3)$ ,  $b = 12.747(4)$ ,  
 $c = 5.871(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 1.910 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber} = 1.13 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 2.54 \text{ mm}^{-1}$ , Ondřej-Nonius-CAD4,  $T = 153 \text{ K}$ ; 1491 symmetrieeinunabhängige Reflexe ( $2\theta_{\max} = 120^\circ$ ), davon 1214 mit  $|F| > 4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung (119 Parameter) verwendet. Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert, empirische Absorptionskorrektur,  $R = 0.068$  ( $R_w = 0.071$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001 F^2$ ) [15].

[6] Übersicht: L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 1433.

- [7] Nach Berechnungen ist die *cis*- gegenüber der *trans*-Konformation in Halogen(imino)phosphanen energetisch begünstigt. W. W. Schoeller, persönliche Mitteilung.
  - [8] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* 85 (1985) 367.
  - [9] G. Märkl, H. Seijpha, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 171.
  - [10] Röntgenstrukturanalyse von 4·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: Gelbe Kristalle (0.2×0.3×0.6 mm<sup>3</sup>),  $M_r = 551.3$ ; Raumgruppe *Pbca*,  $a = 24.915(14)$ ,  $b = 20.354(7)$ ,  $c = 12.139(8)$  Å,  $V = 6.156$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{ber} = 1.19$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.48$  mm<sup>-1</sup>, Nicolet R3m; 4029 symmetrieeinabhängige Reflexe ( $2\theta_{max} = 45^\circ$ ), davon 1713 mit  $|F| > 4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung (242 Parameter) verwendet, Nicht-H-Atome anisotrop (C-Atome des Lösungsmittels Toluol isotrop mit Phenylring als idealem Sechseck: C-C = 1.395 Å, C-C-C = 120°), H-Atome mit einem "riding"-Modell verfeinert;  $R = 0.086$  ( $R_w = 0.070$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001 F^2$ ) [15].
  - [11] G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 1328.
  - [12] Die Geometrie am Phosphor ergibt sich aus der Summe der quadrierten Abweichungen aller den Phosphor einschließenden Winkel (bezogen auf Idealwerte). Vgl.: W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* 73 (1978) 1.
  - [13] R. J. Buerker, P. J. Bruna, S. Peyerimhoff, *Isr. J. Chem.* 19 (1980) 309.
  - [14] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* 97 (1985) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 111, zit. Lit.
  - [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-53316 (für 1) und 53137 (für 4), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## **Elektrokatalytische Haloform-Reaktion: Umwandlung von Methylketonen in Methylester**

*Von Gennady I. Nikishin\*, Michail N. Elinson und Irina V. Makhova*

Die Haloform-Reaktion wird oft zur Herstellung von Carbonsäuren oder Estern aus Methylketonen verwendet<sup>[1, 2]</sup>. Ihre Bedeutung verdankt sie vor allem der Tatsache, daß die Einführung einer Carboxylgruppe als Substituent an einem aromatischen Ring im allgemeinen schwieriger ist als die Einführung der Acetylgruppe.

Methylketone werden gewöhnlich durch Halogen und Natriumhydroxid in Carbonsäuren umgewandelt<sup>[1]</sup>. Kürzlich wurde Natriumbromit als effektives Reagens für die Haloform-Reaktion erkannt<sup>[3]</sup>. Bei unseren Untersuchungen zur Verwendung von Alkalimetallhalogeniden als Mittler bei der Elektrooxidation organischer Verbindungen<sup>[4-6]</sup> stießen wir nun auf die elektrokatalytische Variante der Haloform-Reaktion.

Die Elektrolyse der Methylketone **1** in einer ungeteilten Zelle in Methanol und in Gegenwart einer 0.35-1.50 molaren Menge Natriumbromid ergibt die Methylester **2** (Tabelle 1).

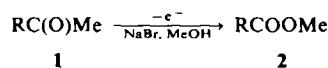


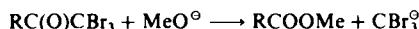
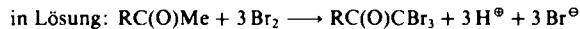
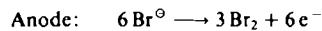
Tabelle 1. Elektrooxidation der Methylketone 1

Keton	R	[NaBr]/[1]	Ausbeute an 2 [%]
1a	Ph	3.00	71
1a	Ph	1.50	74
1a	Ph	0.75	63
1a	Ph	0.35	64
1b	1-Naphthyl	1.50	88
1c	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1.50	62
1d	<i>i</i> Pr	1.50	67 [a]
1e	PhCH=CH	1.50	61

[a] Gaschromatographisch bestimmt.

[\*] Prof. Dr. G. I. Nikishin, Dr. M. N. Elinson, Dr. I. V. Makhova  
N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry  
USSR Academy of Sciences  
Leninsky Prospect 47, Moskau B-334 (UdSSR)

Nach der Reaktion wurde Bromoform nachgewiesen, dessen Anteil bei Verringerung der Natriumbromid-Menge von 0.2 auf 0.05 Äquivalente abnahm. Den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zeigt Schema 1.

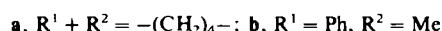
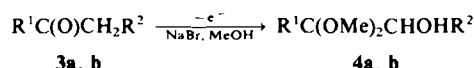


### Schema 1. Möglicher Reaktionsmechanismus der elektrokatalytischen Halogen-Form-Reaktion.

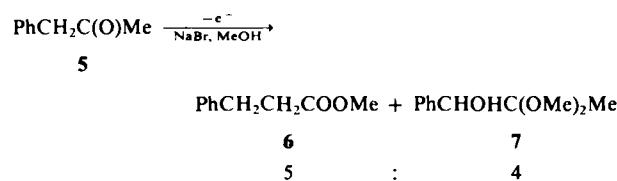
Das im letzten Reaktionsschritt gebildete Bromoform wird an der Kathode weiter reduziert oder reagiert mit dem Methylat-Ion. Beide Reaktionen führen zur Wiedergewinnung der Bromid-Ionen. Die Reaktion verläuft somit katalytisch, doch für gute Ausbeuten ist, wie Tabelle 1 zeigt, ein Überschuß an Bromid vorteilhaft. Unsere einfache und effektive Methode zeichnet sich vor allem dadurch aus, daß das gut zugängliche und leicht zu handhabende Natriumbromid anstelle einer dreimolaren Menge Halogen oder Natriumbromit verwendet werden kann.

Wie Tabelle 1 zeigt, können nicht nur Aryl- und Alkylmethylketone, sondern auch ungesättigte Methylketone (**1e**) in die entsprechenden Methylester umgewandelt werden.

Unter den gleichen Bedingungen werden Cyclohexanon **3a** und Ethylphenylketon **3b** mit 75–80% Ausbeute zu den  $\alpha$ -Hydroxyacetalen **4a** bzw. **4b** oxidiert; die Reaktion verläuft ähnlich einer bereits beschriebenen<sup>17</sup>.



Nur Benzylmethylketon 5 verhielt sich unter diesen Bedingungen anders: Es lieferte neben 7 durch elektrochemisch induzierte Favorskii-Umlagerung das Propionat 6.



## *Experimentelles*

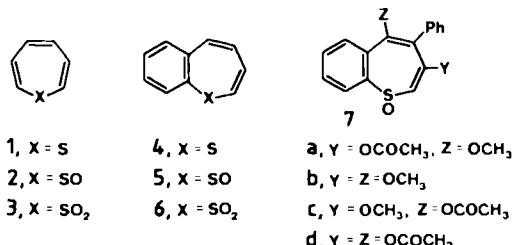
Am Beispiel von **2b**: Eine Lösung von 0.02 mol **1b** und 0.03 mol NaBr in 20 mL Methanol wurde in einer ungeteilten Zelle, die mit einer Pt-Anode (4.5 cm<sup>2</sup>) und einer Cu-Zn(60:40)-Kathode (4.5 cm<sup>2</sup>) ausgerüstet war, bei 30°C und konstanter Stromdichte (220 mA cm<sup>-2</sup>) so lange elektrolysiert, bis eine Strommenge von 8 F mol<sup>-1</sup> durchgeflossen war. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, das Reaktionsgemisch mit Ether extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Destillation erhielt man 3.3 g (88%) **2b**. - Kp = 93–94°C (0.1 Torr);  $n_D^{20} = 1.6079$ ; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.01 (s, 3 H; OCH<sub>3</sub>), 7.5–8.3 (m, 7 H; Aryl-H) [8].

- [5] G. I. Nikishin, M. N. Elinson, S. K. Feducovich, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1986, 1920.
- [6] M. N. Elinson, S. K. Feducovich, G. I. Nikishin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1987, 228.
- [7] T. Shono, Y. Matsumura, K. Inoue, F. Iwasaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1986, 73.
- [8] Alle Verbindungen wurden 250MHz-<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

# Der erste Übergangsmetallkomplex eines Thiepins; Synthese des thermisch instabilen 1-Benzothiepin-1-oxids aus 1-Benzothiepin(tricarbonyl)eisen

Von Keitaro Nishino\*, Sumiko Ishigami, Yutaka Tamura,  
Kazuko Imagawa, Yoshikazu Ikuhara und Ichiro Murata\*

Während Thiepin-1,1-dioxid 3<sup>[1]</sup> als stabile, kristalline Verbindung isoliert werden konnte, sind Thiepin 1 und Thiepin-1-oxid 2 äußerst instabil<sup>[2]</sup>. Des weiteren sind 1-Benzothiepin 4<sup>[3,4]</sup> und sein 1,1-Dioxid 6<sup>[5-7]</sup> bereits charakterisiert, während 1-Benzothiepin-1-oxid 5 noch nicht synthetisiert werden konnte. Bei den bisher bekannten Thiepin-1-oxiden handelt es sich ausschließlich um mehrfach substituierte 1-Benzothiepin-1-oxide wie 7a-7d<sup>[8]</sup>, die alle thermisch weniger stabil als die entsprechenden 1-Benzothiepine sind. Angesichts der Instabilität von 4 ( $\tau_{1/2}$



bei  $47^{\circ}\text{C} = 58 \text{ min}$ )<sup>[3b]</sup> hatte daher der Versuch, **5** zu synthetisieren, nur bei sehr milden Reaktionsbedingungen Aussicht auf Erfolg. Da uns die direkte Oxidation von **4** zu **5** nicht gelungen war<sup>[6]</sup>, versuchten wir in einer neuen Synthesestrategie die Komplexierung mit einem Übergangsmetallfragment zu nutzen<sup>[9]</sup>.

Aus 4 wurde zunächst der Tricarbonyleisenkomplex **8** in 41% Ausbeute erhalten (Schema 1). Die  $\eta^4$ -Komplexbildung des Thiepinrings in **8**, dem ersten Thiepinmetallkomplex, wurde durch die Hochfeldverschiebungen für H-2 ( $\delta = 3.89$ ) und H-5 ( $\delta = 4.29$ ) im NMR-Spektrum bestätigt.

Durch Oxidation von **8** mit *m*-Chlorperbenzoësäure erhielten wir das Monoxid **9** in 98% Ausbeute in Form stabiler, gelber Nadeln. Die Struktur von **9** geht eindeutig aus seinen spektroskopischen Daten (Tabelle 1) und chemischen Reaktionen hervor. So erhält man durch Reduktion von **9** mit Lithiumaluminiumhydrid wieder **8**, und die Weiteroxidation von **9** mit *m*CPBA lieferte den Dioxidkomplex **10**, der in jeder Hinsicht identisch war mit dem Komplex, den wir aus dem bekannten 1-Benzothiepin-1,1-dioxid **6**<sup>[5,6]</sup> herstellten.

[\*] K. Nishino, S. Ishigami, Y. Tamura, K. Imagawa, Prof. Y. Ikutani  
Department of Chemistry, Osaka Kyoiku University  
Minamikawahori-cho, Tennoji, Osaka 543 (Japan)  
Prof. Dr. I. Murata  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Angew. Chem. 100 (1988) Nr. 12

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1988 0044-8249/88/1212-1785 \$ 02.50/0