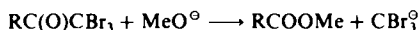
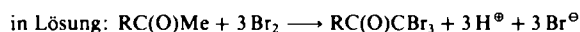
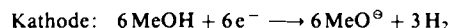
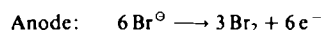


Nach der Reaktion wurde Bromoform nachgewiesen, dessen Anteil bei Verringerung der Natriumbromid-Menge von 0.2 auf 0.05 Äquivalente abnahm. Den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zeigt Schema 1.

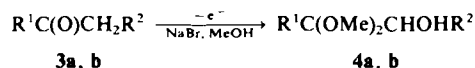


Schema 1. Möglicher Reaktionsmechanismus der elektrokatalytischen Haloform-Reaktion.

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 Natriumbromid verwendet werden kann.

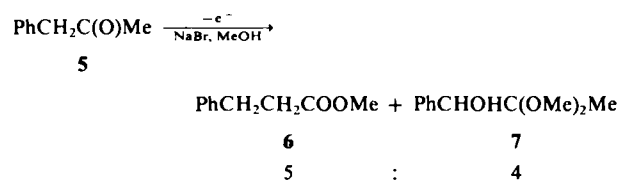
Wie Tabelle 1 zeigt, können nicht nur Aryl- und Alkylmethylketone, sondern auch ungesättigte Methylketone (**1e**) in die entsprechenden Methylester umgewandelt werden.

Unter den gleichen Bedingungen werden Cyclohexanon **3a** und Ethylphenylketon **3b** mit 75–80% Ausbeute zu den α -Hydroxyacetalen **4a** bzw. **4b** oxidiert; die Reaktion verläuft ähnlich einer bereits beschriebenen^[7].



a, $\text{R}^1 + \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_4-$; b, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$

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 cm²) und einer Cu-Zn(60:40)-Kathode (4.5 cm²) ausgerüstet war, bei 30°C und konstanter Stromdichte (220 mA cm⁻²) so lange elektrolysiert, bis eine Strommenge von 8 F mol⁻¹ durchgeflossen war. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, das Reaktionsgemisch mit Ether extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Destillation erhielt man 3.3 g (88%) **2b**. - $K_p = 93-94^\circ\text{C}$ (0.1 Torr); $n_D^{25} = 1.6079$; ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.01$ (s, 3 H; OCH₃), 7.5–8.3 (m, 7 H; Aryl-H) [8].

Eingegangen am 24. Mai 1988 [Z 2778]

[1] R. C. Fuson, B. A. Bull, *Chem. Rev.* **15** (1934) 275.

[2] R. T. Arnold, R. Buckles, J. Stoltenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 208.

[3] S. Kajigaeshi, T. Nakagawa, N. Nagasaki, S. Fujisaki, *Synthesis* **1985**, 674.

[4] G. I. Nikishin, M. N. Elinson, S. K. Feducovich, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1984**, 2154.

[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.

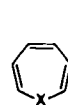
[7] T. Shono, Y. Matsumura, K. Inoue, F. Iwasaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 73.

[8] Alle Verbindungen wurden 250MHz-¹H-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 Ikutani und Ichiro Murata*

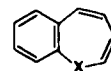
Während Thiepin-1,1-dioxid **3**^[1] als stabile, kristalline Verbindung isoliert werden konnte, sind Thiepin **1** und Thiepin-1-oxid **2** äußerst instabil^[2]. Des weiteren sind 1-Benzothiepin **4**^[3,4] und sein 1,1-Dioxid **6**^[5–7] bereits charakterisiert, während 1-Benzothiepin-1-oxid **5** 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**^[8], die alle thermisch weniger stabil als die entsprechenden 1-Benzothiepine sind. Angesichts der Instabilität von **4** ($\tau_{1/2}$



1, x = S

2, x = SO

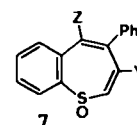
3, x = SO₂



4, x = S

5, x = SO

6, x = SO₂



a, y = OCOCH₃, z = OCH₃

b, y = z = OCH₃

c, y = OCH₃, z = OCOCH₃

d, y = z = OCOCH₃

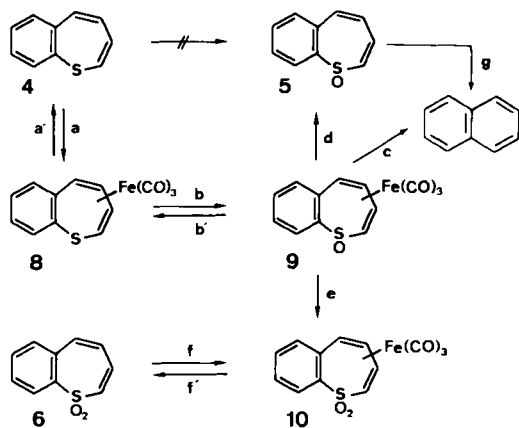
bei 47°C = 58 min)^[3b] hatte daher der Versuch, **5** zu synthetisieren, nur bei sehr milden Reaktionsbedingungen Aussicht auf Erfolg. Da uns die direkte Oxidation von **4** zu **5** nicht gelungen war^[6], versuchten wir in einer neuen Synthesestrategie die Komplexbildung mit einem Übergangsmetallfragment zu nutzen^[9].

Aus **4** wurde zunächst der Tricarbonyleisenkomplex **8** in 41% Ausbeute erhalten (Schema 1). Die η^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*-Chlorperbenzoesäure 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 mCPBA lieferte den Dioxidkomplex **10**, der in jeder Hinsicht identisch war mit dem Komplex, den wir aus dem bekannten 1-Benzothiepin-1,1-dioxid **6**^[5,6] 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)



Schema 1. Synthese von 5 aus 4 und weitere im Zusammenhang wichtige Reaktionen. a) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (großer Überschuß) in Hexan, $< 15^\circ\text{C}$, 3 d (41%). a') $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ (CAN) (2.0 Äquiv.) in Aceton, 0°C , 2 h (73%). b) *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) (1.2 Äquiv.) in Chloroform, -40°C , 1 h (98%). b') LiAlH_4 (Überschuß) in Ether/THF (1/1), -20°C , 2 h (63%). c) CAN (2.0 Äquiv.) in Aceton, -30°C , 1 h, anschließend -10°C , 3 h (lieferte nur Naphthalin). d) Bestrahlung (400W-Hg-Lampe) in THF, -50°C , 1 h (lieferte ausschließlich 5). e) *m*CPBA (1.2 Äquiv.) in Chloroform, -40°C , 2 h (61%). f) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (3.0 Äquiv.) in THF, 40°C , 1 d (58%). f') Bestrahlung (400W-Hg-Lampe) in THF, 0°C , 2 h (76%). g) Bei 13°C (< 1 h).

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von 5, 8, 9 und 10 [10].

<p>5: Blaßgelbe Nadeln bei -40°C; 200MHz-^1H-NMR (CD_2Cl_2, -30°C): $\delta=6.08$ (d, 1H, $J=9.8$ Hz, H-2), 6.38 (dd, 1H, $J=9.8, 5.4$ Hz, H-3), 6.69 (dd, 1H, $J=12.0, 5.4$ Hz, H-4), 7.38 (d, 1H, $J=12.0$ Hz, H-5), 7.4–8.0 (m, 4H, H-6,7,8,9)</p> <p>8: Gelbe Nadeln, $\text{Fp}=83.0\text{--}83.5^\circ\text{C}$ (aus Hexan); UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}(\text{lg}\epsilon)=276$ (4.06), 310 (sh, 3.94) nm; IR (Nujol): $\tilde{\nu}=2050, 1982, 1977$ cm^{-1}; 90MHz-^1H-NMR (CDCl_3): $\delta=3.89$ (dd, 1H, $J=7.0, 1.8$ Hz, H-2), 4.29 (dd, 1H, $J=8.1, 0.8$ Hz, H-5), 5.04 (ddd, 1H, $J=8.1, 4.7, 1.8$ Hz, H-4), 5.24 (ddd, 1H, $J=7.0, 4.7, 0.8$ Hz, H-3), 6.91–7.04 (m, 3H, H-6,7,8), 7.18–7.29 (m, 1H, H-9)</p> <p>9: Gelbe Nadeln, $\text{Fp}>300^\circ\text{C}$ (aus Benzol + Hexan); UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}}(\text{lg}\epsilon)=210$ (3.43), 225 (sh, 3.42), 312 (2.74) nm; IR (Nujol): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}=2063, 2006, 1988$; $\tilde{\nu}_{\text{SO}}=1017$ cm^{-1}; 500MHz-^1H-NMR (CDCl_3): $\delta=3.86$ (d, 1H, $J=8.4$ Hz, H-5), 4.03 (d, 1H, $J=6.7$ Hz, H-2), 5.99 (dd, 1H, $J=8.4, 5.0$ Hz, H-4), 6.10 (dd, 1H, $J=6.7, 5.0$ Hz, H-3), 7.24–7.36 (m, 3H, H-6,7,8), 7.48 (m, 1H, H-9)</p> <p>10: Gelbe Nadeln, $\text{Fp}=168.5\text{--}169.5^\circ\text{C}$ (aus Benzol); UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}}(\text{lg}\epsilon)=215$ (3.90), 312 (2.17) nm; IR (Nujol): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}=2088, 2028, 2006$; $\tilde{\nu}_{\text{SO}_2}=1275, 1120$ cm^{-1}; 500MHz-^1H-NMR (CDCl_3): $\delta=3.84$ (dd, 1H, $J=7.2, 1.4$ Hz, H-2), 3.95 (bd, 1H, $J=8.4$ Hz, H-5), 5.87 (ddd, 1H, $J=8.4, 5.0, 1.4$ Hz, H-4), 5.92 (ddd, 1H, $J=7.2, 5.0, 0.8$ Hz, H-3), 7.28–7.34 (m, 3H, H-6,7,8), 7.74 (m, 1H, H-9)</p>	
---	--

Um 5 durch oxidative Dekomplexierung zu erhalten, behandelten wir 9 mit Cerammoniumnitrat. In Dünnschichtchromatogrammen zur Reaktionsüberwachung beobachteten wir, daß ein neuer, polarer Fleck auftrat, während der weniger polare Fleck der Ausgangsverbindung 9 abnahm. Nach 3 h bei -10°C waren jedoch beide Flecken verschwunden, und wir isolierten quantitativ Naphthalin. Der neue, polare Fleck im Dünnschichtchromatogramm könnte also von 5 hergerührt haben.

Die Dekomplexierung konnte auch photolytisch durchgeführt werden. Durch Bestrahlen einer verdünnten Lösung von 9 in THF mit einer 400W-Hanovia-Lampe durch Quarz bei -50°C bildete sich 5, das in Form blaßgelber Nadeln (bei -40°C) nach Tieftemperaturchromatographie an Kieselgel (Hexan) bei -40°C isoliert wurde^[10].

Erste Hinweise auf die Struktur von 5 erhielten wir aus dem 200MHz- ^1H -NMR-Spektrum bei -30°C in CD_2Cl_2 ^[11], das aus zwei Dubletts bei $\delta=6.08$ (H-2) und 7.38 (H-5), zwei Dubletts von Dubletts bei $\delta=6.38$ (H-3) und 6.69 (H-4) und einem Multiplett der aromatischen Protonen bei $\delta=7.4\text{--}8.0$ im Verhältnis 1:1:1:1.2:5.5 be-

steht. Das Intensitätsverhältnis weist auf eine geringe Verunreinigung durch Naphthalin hin. Die chemischen Verschiebungen sind ähnlich denen von 1-Benzothiepin 4; der Übergang von 4 zum S-Oxid 5 ändert also kaum etwas an der elektronischen oder geometrischen Struktur^[12]. Wie erwartet, ist 5 weniger stabil als 4: Nach 1 h bei 13°C konnte ^1H -NMR-spektroskopisch nur noch Naphthalin nachgewiesen werden.

Während 2,3-Diphenylthiiren-1-oxid thermisch stabiler als das entsprechende 1,1-Dioxid sein soll^[13], sind die Verhältnisse hier gerade umgekehrt: Das 1,1-Dioxid 6 ist wesentlich stabiler als das 1-Oxid 5.

Wir konnten zeigen, daß die thermisch labilen Verbindungen 4 und 5 durch Komplexierung mit dem Tricarbonylisenfragment stabilisiert werden. Der Erfolg bei der Dekomplexierung von 9 durch Bestrahlen bei tiefer Temperatur läßt den Schluß zu, daß man analog auch zur Stammverbindung 1 gelangen könnte. Arbeiten mit diesem Ziel sind im Gange.

Eingegangen am 1. Juni 1988 [Z 2797]

- [1] W. L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1281; H. L. Ammon, P. H. Watts, Jr., *ibid.* 90 (1968) 4501.
- [2] I. Murata, K. Nakasuiji, *Top. Curr. Chem.* 97 (1983) 33.
- [3] a) V. J. Traynelis, Y. Yoshikawa, J. C. Sih, L. J. Miller, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3978; b) I. Murata, T. Tatsuoka, Y. Sugihara, *Angew. Chem.* 86 (1974) 161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 142.
- [4] N. Yasuoka, Y. Kai, N. Kasai, T. Tatsuoka, I. Murata, *Angew. Chem.* 88 (1976) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 297.
- [5] V. J. Traynelis, R. F. Love, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 2728.
- [6] T. Tatsuoka, *Dissertation*, Osaka Universität 1975.
- [7] N. Yasuoka, Y. Kai, N. Kasai, *Acta Crystallogr. Sect. B* 31 (1975) 2729.
- [8] a) H. Hofmann, H. Gaube, *Angew. Chem.* 87 (1975) 843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 812; b) *Chem. Ber.* 112 (1979) 781; c) H. Hofmann, R. Bohme, E. Wilhelm, *ibid.* 111 (1978) 309.
- [9] Vgl. A. J. Pearson: *Metallo-organic Chemistry*, Wiley, New York 1985, S. 61ff.
- [10] Alle neuen Verbindungen außer 5 lieferten befriedigende Elementaranalysen; die spektroskopischen Daten stimmen mit den Strukturen überein.
- [11] Dr. Shoko Yamazaki, Nara University of Education, danken wir für das 200MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 5.
- [12] Von Thiiren, das als 4 π -Elektronen-Vinylloges zu Thiepin betrachtet werden kann, wurde behauptet [13], es sei „doubly unique in being both potentially aromatic, assuming the possibility of d-orbital conjugation effects, and potentially antiaromatic, in view of the presence of an unshared electron pair on the sulfur atom.“
- [13] L. A. Carpino, H.-W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 785.

Direkte Michael-Additionen von Silylgruppen an α,β -ungesättigte β -Arylketone und ein α -Benzylidenlacton mit Mischungen aus Kupfer(I)-cyanid, Butyllithium und Chlorsilanen**

Von Willi Amberg und Dieter Seebach*

Es ist wohl bekannt, daß Silylcuprate mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen unter 1,4-Addition reagieren^[1,2]. Die hierfür notwendigen Lithiosilane werden entweder aus den Disilanen mit einer Alkylolithiumverbindung (HMPT/ 0°C)^[3] oder aus Chlorsilanen mit metallischem Lithium hergestellt (THF/ $-8^\circ\text{C}/36$ h)^[4]. Es ist auch bekannt, daß Enolate, die bei der Addition von Organocupraten^[5–8] oder Grignard-Verbindungen unter Zugabe von Cu^1 -Salzen^[9] an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. W. Amberg
Laboratorium für organische Chemie,
Eidgenössische Technische Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
[**] Teil der geplanten Dissertation von W. A., ETH Zürich.