

Hans Hofmann und Helmut Westernacher

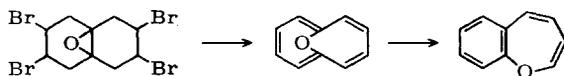
## Synthese von Derivaten des 1-Benzoxepins, 1-Benzothiepins und 1-Benzothiepin-1.1-dioxids

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 10. Juni 1968)

Durch Umlagerung von 3.α-Epoxy-3-benzyl-chromanonen-(4), 3.α-Epoxy-3-benzyl-1-thio-chromanonen-(4) und von 3.α-Epoxy-3-benzyl-1-thio-chromanon-(4)-1.1-dioxiden (1–5, 13–16) wurden 4-Aryl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dione-(3.5) und die analogen Verbindungen mit Sulfid- bzw. Sulfonylfunktion erhalten (18–22, 23–26). Daraus haben sich Mono- (27–30) und Di-enolacetate (34–39) darstellen lassen. Die letzteren sind Derivate des 1-Benzoxepins, 1-Benzothiepins und 1-Benzothiepin-1.1-dioxids.

1-Benzoxepin und 1-Benzothiepin enthalten wie ihre Stammverbindungen ein potentiell 8π-Elektronensystem und genügen daher nicht der *Hückel-Regel*<sup>1)</sup>. Die Kenntnis der Eigenschaften und Reaktionen der 1-Benzoxepine und 1-Benzothiepine läßt Aufschlüsse über Natur und Grenzen des aromatischen Zustandes erwarten. Wir berichten über die Synthese von Derivaten des 1-Benzoxepins<sup>2)</sup> und des 1-Benzothiepins<sup>3,4)</sup>, von dem bisher keine Derivate beschrieben waren. Zum Vergleich wurden die formal ein 6π-Elektronensystem enthaltenden 1-Benzothiepin-1.1-dioxiide dargestellt<sup>3,4)</sup>. 1-Benzothiepin-1.1-dioxid ist bereits bekannt<sup>5)</sup>, ebenso auch das 1-Benzoxepin, das durch Umlagerung eines carbocyclischen Epoxids entsteht<sup>6)</sup>:



1) Vgl. dazu die Übersicht von *E. Vogel* und *H. Günther*, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 385 (1967).

2) Vorläufige Mitteil.: *H. Hofmann*, *Angew. Chem.* **77**, 864 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 872 (1965).

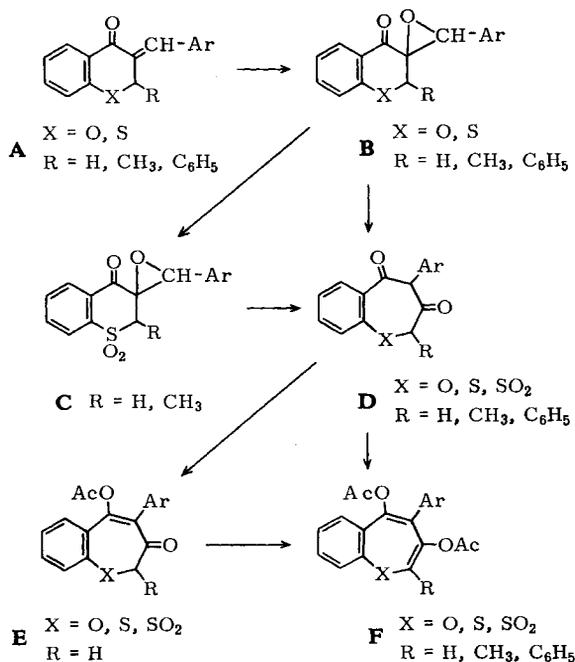
3) Vorläufige Mitteil. *H. Hofmann* und *H. Westernacher*, *Angew. Chem.* **78**, 980 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 958 (1966).

4) *H. Westernacher*, Diplomarb., Univ. Erlangen-Nürnberg 1966; Dissertat., Univ. Erlangen-Nürnberg 1968.

5) *V. J. Traynelis* und *R. F. Love*, *J. org. Chemistry* **26**, 2728 (1961); **29**, 366 (1964).

6) *F. Sondheimer* und *A. Shani*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3168 (1964); *E. Vogel*, *M. Biskup*, *W. Pretzer* und *W. A. Böll*, *Angew. Chem.* **76**, 785 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 642 (1964).

Unser Syntheseweg bestand in der Einfügung eines weiteren Kohlenstoffatoms in einen heterocyclischen Sechsring. Um den bekannten<sup>7,8)</sup> Schwierigkeiten bei der nachträglichen Einfügung von Doppelbindungen in dieses Ringsystem zu entgehen, wurden die  $\alpha$ -Aryliden-ketone **A** durch alkalisches Hydroperoxid mit sehr guter Ausbeute in  $\alpha$ -Epoxy-ketone **B** übergeführt. Die Ringerweiterung von **B** ( $X = O$  bzw.  $S$ ) in konz. Schwefelsäure oder mit Bortrifluorid-ätherat lieferte 4-Aryl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dione(3.5) **D** ( $X = O$ ) bzw. -1-benzothiepin-dione(3.5) **D** ( $X = S$ ). Zur Synthese der Sulfon-Derivate oxydierte man die  $\alpha$ -Epoxy-ketone **B** ( $X = S$ ) zuerst zu den entsprechenden Sulfonen **C** und führte mit diesen dann die Ringerweiterung durch. Acetylierung der Siebenring-Diketone **D** führt je nach den Reaktionsbedingungen zu Mono-enolacetaten **E** oder zu Di-enolacetaten **F**, welche 3.5-Diacetoxy-4-aryl-1-benzoxepine ( $X = O$ ), -1-benzothiepine ( $X = S$ ), bzw. -1-benzothiepin-1.1-dioxide ( $X = SO_2$ ) sind. Über die besonderen Eigenschaften und die Umlagerungsreaktionen der Verbindungen **D**, **E**, **F** wird in einer nachfolgenden Arbeit berichtet werden.



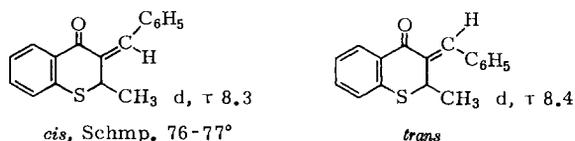
<sup>7)</sup> Versuche in der 1-Benzoxepin-Reihe: *W. E. Parham* und *L. D. Huestis*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 813 (1962); *E. E. Schweizer* und *R. Schepers*, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 979; vgl. dazu auch die vielen Versuche in der Oxepin-Reihe: l. c.<sup>1)</sup> und die Übersicht von *W. Lürken* und *E. Müller* in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Band VI/4, S. 447–487, G. Thieme, Stuttgart 1966.

<sup>8)</sup> Versuche in der 1-Benzothiepin-Reihe: *W. E. Parham* und *R. Koncos*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4034 (1961); *V. J. Traynelis* und *J. R. Livingston jr.*, *J. org. Chemistry* **29**, 1092 (1964); *W. E. Parham* und *M. D. Bhavsar*, ebenda **29**, 1975 (1964).

Der Vorteil des Synthesewegs liegt darin, recht unabhängig von der Natur des Heteroatoms zu sein. Die Begrenzung liegt in der Zugänglichkeit der  $\alpha$ -Epoxy-ketone und in der Stabilität des Heteroatoms gegenüber Lewis-Säuren. So haben wir bis jetzt aus den  $\alpha$ -Epoxy-ketonen **B** mit  $X = SO$  bzw.  $X = Se$  keine entsprechenden Siebenring-Diketone **D** darstellen können<sup>9)</sup>.

### Darstellung und Struktur der $\alpha$ -Aryliden-ketone A

Die  $\alpha$ -Aryliden-ketone **A** sind fast alle literaturbekannt und wurden nach *Dann* und *Hofmann*<sup>10)</sup> dargestellt. Es war nicht sicher bekannt, ob diese  $\alpha$ -Aryliden-ketone **A** in der *trans*- oder *cis*-Form vorliegen. Beim 2-Methyl-3-benzyliden-1-thio-chroman-(4) bot sich folgender Anhaltspunkt. Die wie üblich erhaltene Verbindung mit Schmp. 76–77° wurde in Benzol mit einer Quecksilber-Hochdruck-Lampe bestrahlt.



Das NMR-Spektrum des resultierenden Öls zeigte eine ca. 70proz. Umwandlung in ein Isomeres mit gleichem Aufspaltungsmuster der Signale. Das Methyl-Dublett trat im Ausgangsmaterial bei  $\tau$  8,3, im Photoisomeren bei  $\tau$  8,4 auf. Wir machen den Anisotropieeffekt des Phenyls dafür verantwortlich und schlagen für das Photoisomere die *trans*-Konfiguration vor<sup>11)</sup>.

### Darstellung und Struktur der $\alpha$ -Epoxy-ketone B und C

Die Verbindungen **1–11** wurden nach *Weitz* und *Scheffer*<sup>12)</sup> mit alkalischem Hydroperoxid dargestellt.

Entscheidend für den Erfolg der Reaktion ist die Löslichkeit des entsprechenden  $\alpha$ -Aryliden-ketons, aber nicht die Substitution am Phenylkern. So waren z. B. alle Versuche vergeblich, ein  $\alpha$ -Epoxy-keton mit  $R^4 = \text{Dimethylamino}$  aus dem extrem schwerlöslichen  $\alpha$ -Aryliden-keton darzustellen.

Die  $\alpha$ -Epoxy-ketone **12–17** mit einer Sulfoxid- bzw. Sulfonylgruppe wurden durch nachträgliche Oxydation der Thioätherfunktion mit Hydroperoxid in Eisessig dargestellt. Ohne Schwierigkeit gelingt die Reaktion nur, wenn  $R^4 = H$ , Halogen oder  $\text{NO}_2$  ist. Mit  $R^4 = \text{OCH}_3$  tritt Acetolyse der Epoxidgruppe ein<sup>4)</sup>.

Die  $\alpha$ -Epoxy-ketone **1–17** enthalten im IR-Spektrum die erwartete Carbonylbande und gleichstarke Aromatenschwingungen um 1600/cm. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erscheint das Singulett des  $\alpha$ -H sehr lagekonstant um  $\tau$  5,5.

<sup>9)</sup> Über die hierbei aufgetretenen Ausweichreaktionen wird gesondert berichtet werden.

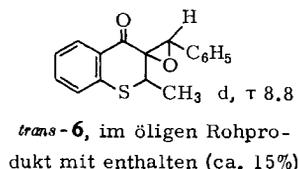
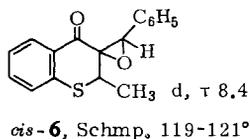
<sup>10)</sup> O. Dann und H. Hofmann, Chem. Ber. **95**, 1446 (1962); dort ist auch die ältere Lit. zitiert.

<sup>11)</sup> Vgl. die zum Teil unterschiedlichen Ergebnisse bei den 3-Benzyliden-flavanonen: J. R. Doherty, D. D. Keane, K. G. Marathe, W. I. O'Sullivan, E. M. Philbin, R. M. Simons und P. C. Teague, Chem. and Ind. **1967**, 1641.

<sup>12)</sup> E. Weitz und A. Scheffer, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2327 (1927); vgl. auch l.c.<sup>10)</sup>

Bei  $\alpha$ -Epoxy-ketonen mit  $R^3 = H$  erscheinen die beiden H-Atome an C-2 als AB-Spektrum. Die Kopplungskonstante  $J_{AB}$  beträgt recht unabhängig vom Heteroatom um 13 Hz; dagegen variieren die  $\tau$ -Werte stark.

Im Falle des  $\alpha$ -Epoxy-ketons **6** mit Schmp. 119–121° macht das  $^1H$ -NMR-Spektrum die *cis*-Form (bez. auf Aryl- und Carbonylgruppe) wahrscheinlich. Der Vergleich mit dem Spektrum eines Begleiters im öligen Rohprodukt erlaubt es, das schon oben benutzte Kriterium zu verwenden und aus der Änderung des  $\tau$ -Werts des Methyl-Dubletts die im Formelbild angegebene Konfiguration zuzuordnen<sup>13)</sup>.



Tab. 1. Charakteristische NMR- und IR-Daten der  $\alpha$ -Epoxy-ketone **1**, **2**, **5**, **7–13** und **15–17** mit  $R^3 = H$  (in Deuteriochloroform bzw. KBr)

Verb.	X	$\alpha$ -H ( $\tau$ )	$H_A$ ( $\tau$ )	2-H $H_B$ ( $\tau$ )	$J_{AB}$ (Hz)	$\nu_{C=O}$ ( $cm^{-1}$ )
<b>1</b>	O	5.50	5.53	5.98	12	1690
<b>2</b>	O	5.53	5.53	5.93	12	1683
<b>5</b>	S	5.63	6.35	7.5	12	1680
<b>7</b>	S	5.55	6.15	7.43	14	1680
<b>8</b>	S	5.45	6.18	7.45	13	1680
<b>9</b>	S	zu schwer löslich				1680
<b>10</b>	S	5.65	6.45	7.42	12	1680
<b>11</b>	Se	5.65	6.25	7.55	12	1680
<b>12</b>	SO	5.6	6.15	6.67	12	1690
<b>13</b>	SO <sub>2</sub>	5.45	6.03	6.65	14	1690
<b>15</b>	SO <sub>2</sub>	5.48	6.0	6.7	13	1700
<b>16</b>	SO <sub>2</sub>	zu schwer löslich				1695
<b>17</b>	SO <sub>2</sub>	zu schwer löslich				1695

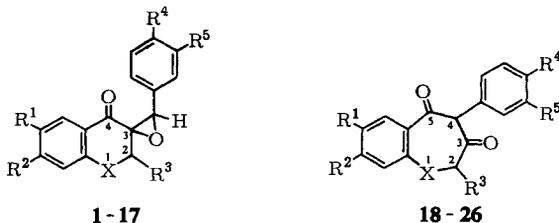
Tab. 2. NMR- und IR-Daten weiterer  $\alpha$ -Epoxy-ketone mit  $R^3 \neq H$  (in Deuteriochloroform bzw. KBr)

Verb.	X	$R^3$	$\alpha$ -H ( $\tau$ )	2-H ( $\tau$ )	$\nu_{C=O}$ ( $cm^{-1}$ )
<b>3</b>	O	CH <sub>3</sub>	5.57	5.75 q, $J = 7$ Hz	1690
<b>4</b>	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5.65	5.0 s	1690
<b>6</b>	S	CH <sub>3</sub>	5.7	7.25 q, $J = 6$ Hz	1680
<b>14</b>	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	5.35	6.65 q, $J = 7$ Hz	1690

<sup>13)</sup> Vgl. dazu die Ergebnisse bei den entsprechenden Flavanonen: J. R. Doherty, D. D. Keane, K. G. Marathe, W. I. O'Sullivan, E. M. Philbin, R. M. Simons und P. C. Teague, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 441.

## Darstellung und Struktur der Siebenring-Diketone D

Die Umlagerung der  $\alpha$ -Epoxy-ketone **B** und **C** wurde mit konz. Schwefelsäure oder mit Bortrifluorid-ätherat in Benzol oder Schwefeldioxid vorgenommen. Verlauf und Mechanismus dieser Reaktion sind in der aliphatischen und isocyclischen Reihe gut bekannt<sup>14-16</sup>. Wir haben auf diese Weise **18**–**26** dargestellt.



	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	
<b>1</b>	O	H	H	H	H	H	<b>18</b>
<b>2</b>	O	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	<b>19</b>
<b>3</b>	O	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>20</b>
<b>4</b>	O	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	<b>21</b>
<b>5</b>	S	H	H	H	H	H	<b>22</b>
<b>6</b>	S	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	
<b>7</b>	S	H	H	H	F	H	
<b>8</b>	S	H	H	H	Cl	H	
<b>9</b>	S	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	
<b>10</b>	S	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
<b>11</b>	Se	H	H	H	H	H	
<b>12</b>	SO	H	H	H	H	H	
<b>13</b>	SO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	<b>23</b>
<b>14</b>	SO <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>24</b>
<b>15</b>	SO <sub>2</sub>	H	H	H	F	H	<b>25</b>
<b>16</b>	SO <sub>2</sub>	H	H	H	Cl	H	<b>26</b>
<b>17</b>	SO <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	

Die  $\alpha$ -Epoxy-ketone mit X = S und X = SO<sub>2</sub> werden viel schneller umgelagert als jene mit X = O. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen war die Verwendung von Bortrifluorid-ätherat in flüssigem Schwefeldioxid besonders geeignet. Die Umlagerung der  $\alpha$ -Epoxy-ketone mit X = Se und X = SO gelang jedoch auch mit dieser Methode nicht<sup>4,9</sup>.

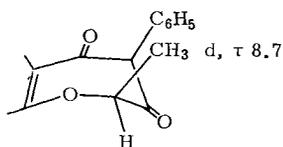
Substituenten am Phenylring hatten keinen merklichen Einfluß auf die Umlagerungsreaktion, wohl aber der Substituent R<sup>3</sup>. Hier macht sich die *cis-trans*-Isomerie bezüglich

<sup>14</sup>) Übersicht: R. E. Parker und N. S. Isaaks, Chem. Reviews **59**, 737 (1959).

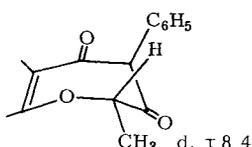
<sup>15</sup>) z. B. auch Darstellung von 3,3-Diphenyl-chroman-dion-(2.4), A. Schönberg und K. Jung-hans, Chem. Ber. **99**, 531 (1966).

<sup>16</sup>) Darstellung und Eigenschaften von 6-Phenyl-6.7.8.9-tetrahydro-5H-benzocyclohepten-dion-(5.7), G. L. Buchanan und D. B. Ihaveri, J. org. Chemistry **26**, 4295 (1961).

lich des Substituenten  $R^3$  (an C-2 des Siebenrings) und der Arylgruppe (an C-4 des Siebenrings) bemerkbar. So fanden wir im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in Deuteriochloroform) des Rohprodukts **20** ( $X = \text{O}$ ,  $R^3 = \text{CH}_3$ ) zwei gleichartige Sätze von Signalen im Verhältnis 2 : 1, welche den beiden Isomeren zukommen. Die unterschiedlichen  $\tau$ -Werte des Methyl-Dubletts erlauben es auf Grund des bereits weiter oben benützten Kriteriums, der Verbindung **20** mit Schmp. 103–105° die *trans*-Konfiguration zuzuordnen.



*cis* (nicht rein dargestellt)



*trans*, entspricht **20** mit Schmp. 103–105°

Auch die Umlagerung der  $\alpha$ -Epoxy-ketone **6** und **14** ( $R^3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{S}$  bzw.  $\text{SO}_2$ ) verlief nicht glatt<sup>4,9)</sup>. Nur **24** ( $R^3 = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{SO}_2$ ) konnte dabei unrein erhalten werden.

Wie bei anderen *trans*-fixierten 1,3-Diketonen<sup>17)</sup> enthält das IR-Spektrum (KBr) unserer Siebenring-Diketonen mit  $X = \text{O}$  und  $X = \text{S}$  zwei Carbonylbanden bei etwa 1735 und 1670/cm<sup>16)</sup>, aber keine enolische Hydroxylgruppe. Auch *Masamune* und *Castelluci*<sup>18)</sup> konnten beim 6-Chlor-2,3-dihydro-oxepinon-(3) keine Spur von Enol entdecken, desgleichen *Tyman* und *Pickles*<sup>19)</sup> bei ähnlichen Tetrahydro-1-benzoxepindionen-(3,5). Dagegen kann man z. B. die Verbindungen **18** oder **22** glatt in kalter, verdünnter Natriumcarbonatlösung auflösen und durch Ansäuern unverändert zurückgewinnen<sup>20)</sup>. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der ausreichend löslichen Siebenring-Diketonen lag das Signal für 4-H bei  $\tau$  3.7 bis 4.1. In Verbindungen mit  $R^3 = \text{H}$  bildeten im Falle  $X = \text{O}$  die Signale der Methylengruppe ein AB-System, im Falle  $X = \text{S}$  dagegen ein Singulett.

Tab. 3. NMR- und IR-Daten von Siebenring-Diketonen (in Deuteriochloroform bzw. KBr)

Verb.	X	4-H ( $\tau$ )	H <sub>A</sub> ( $\tau$ )	2-H H <sub>B</sub> ( $\tau$ )	J <sub>AB</sub> (Hz)	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>18</b>	O	4.08	5.3	5.83	18	1738 1676
<b>19</b>	O	4.1	5.25	5.77	18	1730 1668
<b>20</b>	O	3.95	5.75	Quadruplett		1740 1680
<b>21</b>	O	3.7	4.65	Singulett		1735 1688
<b>22</b>	S	3.7	6.5	Singulett		1732 1673

<sup>17)</sup> Vgl. besonders *B. Eistert, F. Haupter* und *K. Schank*, Liebigs Ann. Chem. **665**, 55 (1963); *K. Schank* und *B. Eistert*, Chem. Ber. **99**, 1414 (1966), und vorhergehende Arbeiten.

<sup>18)</sup> *S. Masamune* und *N. T. Castelluci*, Chem. and Ind. **1965**, 184.

<sup>19)</sup> *J. H. P. Tyman* und *R. Pickles*, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 4993.

<sup>20)</sup> Bei längerem Stehenlassen oder Erwärmen tritt jedoch Säurespaltung zu einer Reihe von Produkten ein, welche noch nicht in allen Fällen identifiziert werden konnten; vgl. dazu 1. c.<sup>4)</sup>.

Während die Verbindungen **18–22** mit  $X = O$  und  $X = S$  als 1,3-Diketone vorliegen, wurden in den IR-Spektren von **23–26** (KBr und Fluorolube®) neben den Banden der Diketo-Form auch solche der Enole gefunden. Neben der OH-Valenzschwingung (um 3500/cm) traten besonders Banden im Carbonyl- und C=C-Doppelbindungsbereich auf, die auf ein höherkonjugiertes System hindeuten. Jedoch enthielt auch das verwendete Fluorolube® spurenweise Wasser, so daß eine dadurch katalysierte Tautomerisierung nicht ausgeschlossen werden kann.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnten wegen der geringen Löslichkeit nicht aufgenommen werden.

### Darstellung und Struktur der Mono-enolacetate E

Einige Siebenring-Diketone wurden glatt mit Acetanhydrid in Pyridin in die Mono-enolacetate übergeführt. Die Verbindung **30** gewann man durch Oxydation von **29** mit Hydroperoxid in Eisessig.

Die Mono-enolacetate ließen sich weiteracetylieren zu den Di-enolacetaten **F** und auch wieder rückspalten zu den Diketonen<sup>21)</sup>. **28** liefert beim Weiteracetylieren das Umlagerungsprodukt des Di-enolacetats, 6-Methoxy-1,3,4-triacetoxy-2-[3,4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin<sup>22)</sup>.

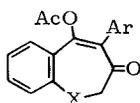
Die IR-Spektren (KBr) der Mono-enolacetate zeigen die starke Vinylesterbande um 1760/cm und eine weitere starke Bande um 1660/cm ( $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylfunktion) (Tab. 4).

Tab. 4. NMR- und IR-Daten der Mono-enolacetate **27–30** (in Deuteriochloroform bzw. KBr)

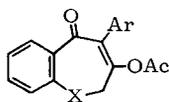
Verb.	X	CH <sub>3</sub> CO ( $\tau$ )	—CH <sub>2</sub> —CO ( $\tau$ )	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (Enolac.)	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>27</b>	O	8.25	5.4	1760	1662
<b>28</b>	O	8.2	5.4	1760	1652
<b>29</b>	S	8.33	6.52	1770	1667
<b>30</b>	SO <sub>2</sub>	nicht genug löslich		1776	1660

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erscheinen erwartungsgemäß die beiden nunmehr äquivalenten Methylen-H-Atome an C-2 als Singulett.

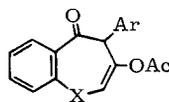
Von den drei möglichen Strukturen der Enolacetat-Gruppierung kann man **E<sub>3</sub>** sicher ausschließen, da die beiden H-Atome des Heterorings als Singulett auftreten. Die Struktur **E<sub>1</sub>** läßt sich auf folgendem Weg beweisen: Durch Reduktion mit Natriumboratan wurden aus den Verbindungen **27**, **28** und **29** jeweils die sekundären Alkohole **31–33** dargestellt.



**E<sub>1</sub>**



**E<sub>2</sub>**

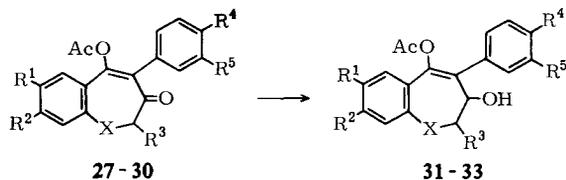


**E<sub>3</sub>**

<sup>21)</sup> **29** liefert bei der alkalischen Rückspaltung nicht das Diketon, sondern einen Enoläther; vgl. l. c.<sup>4)</sup>.

<sup>22)</sup> Vgl. *H. Hofmann*, Habilitationsschrift, Univ. Erlangen-Nürnberg 1966.

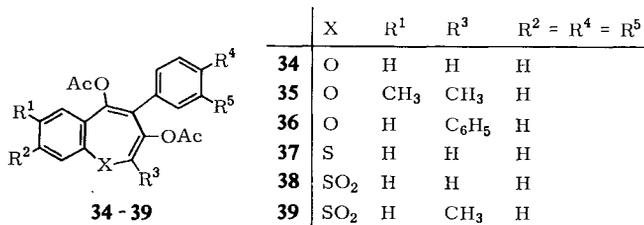
In den NMR-Spektren der Verbindungen **31** und **33** bzw. ihrer Acetate sollte im Falle  $E_1$  das bei der Reduktion neu eingebrachte H-Atom mit der benachbarten Methylengruppe direkt koppeln, im Falle  $E_2$  dagegen nur sehr schwach. Im Falle von **31** (Acetat in  $CDCl_3$ ) fanden wir ein ABX-System, bei welchem der X-Teil mit 2–3 Hz aufgespalten ist. Bei **33** (Deuteriochloroform) erschien die Methylengruppe als Dublett mit  $J = 6$  Hz, das 3-H als Multiplett (durch Kopplung mit der OH-Gruppe).



	X	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup> = R <sup>5</sup>	
<b>27</b>	O	H	H	H	<b>31</b>
<b>28</b>	O	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	<b>32</b>
<b>29</b>	S	H	H	H	<b>33</b>
<b>30</b>	SO <sub>2</sub>	H	H	H	

### Darstellung und Struktur der Di-enolacetate F

Die Di-enolacetate F wurden meist direkt aus den Siebenring-Diketonen mit Pyridin/Acetanhydrid dargestellt; nur **34** wurde aus dem Mono-enolacetat **27** dargestellt. Bisher haben wir nur die Verbindungen **34**–**39** erhalten.



Die aus den anderen Diketonen gebildeten Di-enolacetate gingen weiterführende Umlagerungsreaktionen<sup>22)</sup> ein. Die thermisch recht stabilen Verbindungen **35** und **39** mit  $R^3 = CH_3$  konnten auch durch Erhitzen der Siebenring-Diketone mit Natriumacetat in Acetanhydrid dargestellt werden.

Alle Di-enolacetate sind farblose, wohlkristallisierte Verbindungen, deren IR-Spektren (KBr) nur eine C=O-Bande bei 1750–1775/cm (Vinylestergruppierung) enthalten. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Deuteriochloroform) enthalten alle mit Ausnahme der nicht ganz rein erhaltenen Verbindung **36** zwei geringfügig verschiedene Signale für zwei Acetylgruppen. Das 2-H wird in **34** bei  $\tau$  3.3 gefunden. Vogel und Günther<sup>23)</sup> geben für das entsprechende H-Atom beim unsubstituierten 1-Benzoxepin  $\tau$  3.9 an; für **37** finden wir  $\tau$  4.0. Das Signal der Methylgruppe an C-2 von **35** liegt bei  $\tau$  8.35 (in 2,7-Dimethyl-oxepin<sup>24)</sup> bei  $\tau$  8.19).

<sup>23)</sup> l. c.<sup>1)</sup>, Tab. 1, S. 434.

<sup>24)</sup> Vgl. dazu l. c.<sup>1)</sup>, Abbild. 5, S. 437.

Tab. 5. NMR- und IR-Daten von Di-enolacetaten (Deuteriochloroform bzw. KBr)

Verb.	X	$\nu_{\text{C=O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	2-H ( $\tau$ )	2-CH <sub>3</sub> ( $\tau$ )	CH <sub>3</sub> CO ( $\tau$ )	CH <sub>3</sub> CO ( $\tau$ )
34	O	1751	3.3	—	8.3	8.1
35	O	1765	—	8.35	8.1	8.0
36	O	1760 (Nujol)	—	—	8.15	nicht ganz rein
37	S	1770	4.0	—	8.35	8.15
38	SO <sub>2</sub>	1775	3.25	—	8.3	8.2
39	SO <sub>2</sub>	1765	—	7.85	8.25	8.15

34 und 38 konnten mit Kaliumcarbonat in Methanol wieder in die Siebenring-Diketone rückgespalten werden. Aus 37 entstand hierbei wie schon aus 29 der Enol-äther<sup>4)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für die vielfältige Förderung dieser Arbeiten, insbesondere für ein Habilitandenstipendium (an H. H.) und ein Doktorandenstipendium (an H. W.). Ebenso bedanken wir uns für die Unterstützung durch den Universitätsbund Erlangen. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. G. Hesse, danke ich herzlich für die wohlwollende Förderung. Den Farbenfabriken Bayer AG danken wir für Chemikalien.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Bock-Heizmikroskop „Monoskop VS“ ermittelt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden im Hause von Herrn H. Zankl oder bei A. Bernhard in Mülheim/Ruhr ausgeführt. Die Molekulargewichte wurden mit einem Mechrolab-Dampfdruckosmometer bestimmt. Alle Angaben über Lösungsmittelgemische beziehen sich auf Raumteile. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Doppelstrahlgerät (mit Natriumchlorid-Prisma) aufgenommen, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit einem 60 MHz-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (mit TMS als innerem Standard).

### $\alpha$ -Aryliden-ketone A

Die  $\alpha$ -Aryliden-ketone wurden in allen Fällen unabhängig von anderen Literaturangaben nach der in l. c.<sup>10)</sup> angegebenen allgemeinen Vorschrift dargestellt, jedoch mit handelsüblichem 96proz. Äthanol an Stelle von absol. Äthanol: 3-Benzyliden-chromanon-(4)<sup>25)</sup>, 7-Methoxy-3-[3,4-dimethoxy-benzyliden]-chromanon-(4)<sup>26)</sup>, 2,6-Dimethyl-3-benzyliden-chromanon-(4)<sup>27)</sup>, 3-Benzyliden-flavanon<sup>28)</sup>, 3-Benzyliden-1-thio-chromanon-(4)<sup>29)</sup> und 3-Benzyliden-1-seleno-chromanon-(4)<sup>30)</sup>.

Folgende bisher unbekannte  $\alpha$ -Aryliden-ketone haben wir auf die gleiche Weise dargestellt:

<sup>25)</sup> Vgl. auch S. G. Powell, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2708 (1923); F. Arndt und G. Källner, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 202 (1924).

<sup>26)</sup> Vgl. auch W. H. Perkin, I. N. Ray und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1926**, 941.

<sup>27)</sup> Vgl. auch A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **94**, 241 (1961).

<sup>28)</sup> H. de Diesbach und H. Kramer, Helv. chim. Acta **28**, 1399 (1945).

<sup>29)</sup> Vgl. auch F. Arndt, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1619 (1925).

<sup>30)</sup> Vgl. auch M. Renson, Bull. Soc. Chim. Belges **73**, 483 (1964).

*2-Methyl-3-benzyliden-1-thio-chromanon-(4)*: Die Lösung von 10.0 g (56 mMol) *2-Methyl-1-thio-chromanon-(4)*<sup>31)</sup> und 5.9 g (56 mMol) *Benzaldehyd* in 100 ccm 96proz. Äthanol wurde wie üblich<sup>10)</sup> mit *Chlorwasserstoff* behandelt. Man erhielt 10.0 g (68%) Rohprodukt vom Schmp. 72—74°. Aus Methanol Schmp. 76—77°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2-CH<sub>3</sub> d τ 8.3 (3H), *J* = 7.5 Hz; 2-H q 5.4 (1H), *J* = 7.5; α-H s 2.3 (1H). Zusätzliche Signale in dem durch Belichten erhaltenen Öl (*trans*-Isomeres): 2-CH<sub>3</sub> d τ 8.4 (3H), *J* = 7.0 Hz; 2-H q 5.95 (1H), *J* = 7.0; α-H s 3.2 (1H), schwache allylische Kopplung.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OS (266.4) Ber. C 76.65 H 5.30 Gef. C 76.32 H 5.09

*3-[4-Fluor-benzyliden]-1-thio-chromanon-(4)*: Aus 6.6 g (40 mMol) *1-Thio-chromanon-(4)*<sup>32)</sup> und 5.0 g (40 mMol) *4-Fluor-benzaldehyd* in 60 ccm 96proz. Äthanol wurden 10.0 g (93%) Rohprodukt vom Schmp. 99—100° erhalten, aus Methanol Schmp. 100—102°.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>FOS (270.3) Ber. C 71.10 H 4.10 Gef. C 71.11 H 4.01

*3-[4-Chlor-benzyliden]-1-thio-chromanon-(4)*: Aus 6.4 g (39 mMol) *1-Thio-chromanon-(4)*<sup>32)</sup> und 5.6 g (39 mMol) *4-Chlor-benzaldehyd* in 100 ccm 96proz. Äthanol resultierten 9.5 g (85%) Rohprodukt vom Schmp. 131—133°, aus Essigester gleicher Schmp.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ClOS (286.8) Ber. C 67.01 H 3.87 Gef. C 67.07 H 4.06

*3-[4-Nitro-benzyliden]-1-thio-chromanon-(4)*: Aus 7.0 g (42.5 mMol) *1-Thio-chromanon-(4)*<sup>32)</sup> und 6.45 g (42.5 mMol) *4-Nitro-benzaldehyd* in 100 ccm 96proz. Äthanol wurden 10.0 g (80%) Rohprodukt vom Schmp. 200—202° erhalten; aus viel Methanol Schmp. 204—205°.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>S (297.3) Ber. C 64.64 H 3.73 Gef. C 64.35 H 3.99

*3-[3,4-Dimethoxy-benzyliden]-1-thio-chromanon-(4)*: 10.0 g (60.5 mMol) *1-Thio-chromanon-(4)*<sup>32)</sup> und 9.4 g (60.5 mMol) *Veratrumaldehyd* in 150 ccm 96proz. Äthanol erbrachten 14.0 g (75%) Rohprodukt vom Schmp. 107—108°. Aus Methanol Schmp. 110°.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S (312.4) Ber. C 69.21 H 5.16 Gef. C 69.06 H 5.47

## α-Epoxy-ketone B

*3.α-Epoxy-3-benzyl-chromanon-(4)* (1) nach l. c.<sup>10)</sup>.

IR (KBr): C=O 1690, arom. C=C 1605/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): α-H s τ 5.5 (1H); 2-H: H<sub>A</sub> d 5.53, H<sub>B</sub> d 5.98 mit *J*<sub>AB</sub> = 12 Hz.

*7-Methoxy-3.α-epoxy-3-[3,4-dimethoxy-benzyl]-chromanon-(4)* (2) nach l. c.<sup>10)</sup>.

IR (KBr): C=O 1683, arom. C=C 1610/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): α-H s τ 5.53 (1H); 2-H: H<sub>A</sub> d 5.53, H<sub>B</sub> d 6.93 mit *J*<sub>AB</sub> = 12 Hz.

*3.α-Epoxy-2,6-dimethyl-3-benzyl-chromanon-(4)* (3): Zur gerührten Suspension von 26.4 g (0.1 Mol) *2,6-Dimethyl-3-benzyliden-chromanon-(4)* in 150 ccm Methanol gab man 25 ccm 30proz. *Hydroperoxid* und 20 ccm 2 *n* NaOH und hielt durch anfängliches Kühlen mit Wasser die Temp. unter 40°. Nach eintäg. Rühren bei Raumtemp. wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Das feuchte Rohprodukt wurde mit Wasser digeriert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet: 26.6 g (95%), unscharf bei 135—155° schmelzend. Aus 80 ccm Benzol 17.5 g (62%) farbloses 3 vom Schmp. 157.5—159°, aus der Mutterlauge 2.6 g (10%) mit gleichem Schmp. Aus Benzol Schmp. 161—162°.

<sup>31)</sup> F. Krollpfeiffer, H. Schultze, E. Schlumbohm und E. Sommermeyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1654 (1925), und zwar S. 1664.

<sup>32)</sup> F. Arndt, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1269 (1923).

IR (KBr): C=O 1690, arom. C=C 1620/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\alpha$ -H s  $\tau$  5.57 (1H); 2-H q 5.75,  $J = 7$  Hz (1H); 2-CH<sub>3</sub> d 8.55,  $J = 7$  Hz; 6-CH<sub>3</sub> s 7.7.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (280.3) Ber. C 77.13 H 5.75 Gef. C 77.38 H 5.76

*3. $\alpha$ -Epoxy-3-benzyl-flavanon (4)*: Nach der Epoxydation von *3-Benzyliden-flavanon* wie oben wurde das Rohprodukt erst aus Benzol/Cyclohexan (4:1), dann aus Methanol umkristallisiert. Die reine Verbindung schmolz bei 107–108°<sup>33)</sup>.

IR (KBr): C=O 1690, arom. C=C 1605/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2-H s  $\tau$  5.0 (1H);  $\alpha$ -H s 5.65 (1H).

*3. $\alpha$ -Epoxy-3-benzyl-1-thio-chromanon-(4) (5)*: Die Suspension von 5.0 g (20 mMol) *3-Benzyliden-1-thio-chromanon-(4)* in 30 ccm Methanol wurde, wie bei **3** beschrieben, mit 5 ccm 30proz. *Hydroperoxid* und 5 ccm 2 *n NaOH* behandelt. Das farblose Rohprodukt wog 5.0 g (94%) und schmolz bei 121–123°. Aus Isopropylalkohol Schmp. 125–126°.

IR (KBr): C=O 1680, arom. C=C 1592/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\alpha$ -H s  $\tau$  5.63 (1H); 2-H: H<sub>A</sub> d 6.35, H<sub>B</sub> d 7.5 mit  $J_{AB} = 12$  Hz.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (268.3) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. C 71.36 H 4.50

*3. $\alpha$ -Epoxy-2-methyl-3-benzyl-1-thio-chromanon-(4) (6)*: Zur Suspension von 15.0 g (56 mMol) *2-Methyl-3-benzyliden-1-thio-chromanon-(4)* in 120 ccm Methanol gab man 20 ccm 30proz. *Hydroperoxid* und 20 ccm 2 *n NaOH* und verfuhr wie bei **3**. Das ölige Rohprodukt (13.0 g, 82%) kristallisierte aus Methanol mit Schmp. 119–121°.

IR (KBr): C=O 1680, arom. C=C 1590/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\alpha$ -H s  $\tau$  5.7 (1H); 2-H q 7.25,  $J = 6$  Hz (1H); 2-CH<sub>3</sub> d 8.4,  $J = 6$  Hz. Im öligen Rohprodukt zusätzliche Signale (*trans*-**6**):  $\alpha$ -H s  $\tau$  4.8 (1H); 2-H q 7.2 (1H),  $J = 7$  Hz; 2-CH<sub>3</sub> d 8.8,  $J = 7$  Hz.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (282.4) Ber. C 72.30 H 4.99 Gef. C 72.17 H 4.81

*3. $\alpha$ -Epoxy-3-[4-fluor-benzyl]-1-thio-chromanon-(4) (7)*: Die Reaktion einer Suspension von 5.0 g (18 mMol) *3-[4-Fluor-benzyliden]-1-thio-chromanon-(4)* in 50 ccm Methanol mit 10 ccm 30proz. *Hydroperoxid* und 10 ccm 2 *n NaOH* war schon nach 2 Stdn. beendet; 5.0 g (94%), Schmp. 76–77° (Methanol).

IR (KBr): C=O 1680, arom. C=C 1615/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\alpha$ -H s  $\tau$  5.55 (1H); 2-H: H<sub>A</sub> d 6.15, H<sub>B</sub> d 7.43 mit  $J_{AB} = 14$  Hz.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>FO<sub>2</sub>S (286.3) Ber. C 67.12 H 3.87 Gef. C 67.40 H 3.86

*3. $\alpha$ -Epoxy-3-[4-chlor-benzyl]-1-thio-chromanon-(4) (8)*: 3.0 g (10 mMol) *3-[4-Chlor-benzyliden]-1-thio-chromanon-(4)*, in 35 ccm Methanol und 10 ccm Aceton suspendiert, wurden mit 10 ccm 30proz. *Hydroperoxid* und 6 ccm 2 *n NaOH* wie oben behandelt. Das farblose Rohprodukt wog 2.5 g (80%) und schmolz bei 124–125°. Aus Methanol Schmp. 127–129°.

IR (KBr): C=O 1680, arom. C=C 1595/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\alpha$ -H s  $\tau$  5.45 (1H); 2-H: H<sub>A</sub> d 6.18, H<sub>B</sub> d 7.45 mit  $J_{AB} = 13$  Hz.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>2</sub>S (302.8) Ber. C 63.47 H 3.66 Gef. C 63.80 H 3.54

*3. $\alpha$ -Epoxy-3-[4-nitro-benzyl]-1-thio-chromanon-(4) (9)*: Die Suspension von 6.0 g (20 mMol) *3-[4-Nitro-benzyliden]-1-thio-chromanon-(4)* in 60 ccm Methanol und 40 ccm Aceton wurde

<sup>33)</sup> Ohne Schmp.-Angabe beschrieben bei *R. N. Kulkarni, R. C. Shah* und *T. S. Wheeler*, *Current Science [Madras]* **8**, 207 (1939); ebenso in l.c.<sup>13)</sup>.

mit 12 ccm 30proz. *Hydroperoxid* und 12 ccm 2 *n NaOH* 48 Stdn. bei Raumtemp. behandelt und das Rohprodukt (6.3 g) aus Aceton umkristallisiert: Schmp. 196–197°.

IR (KBr): C=O 1680, arom. C=C 1605/cm.

$C_{16}H_{11}NO_4S$  (313.3) Ber. C 61.34 H 3.54 Gef. C 61.50 H 3.55

*3.α-Epoxy-3-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1-thio-chromanon-(4)* (10): Die Umsetzung einer Suspension von 10.0 g (32 mMol) *3-[3.4-Dimethoxy-benzyliden]-1-thio-chromanon-(4)* in 100 ccm Methanol mit 20 ccm 30proz. *Hydroperoxid* und 20 ccm 2 *n NaOH* war nach 2 Stdn. beendet. Das Rohprodukt wog 10.0 g (95%) und schmolz bei 137–138°, aus Methanol gleicher Schmp.

IR (KBr): C=O 1680, arom. C=C 1615/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): α-H s τ 5.65 (1H); OCH<sub>3</sub> s 6.15 (6H); 2-H: H<sub>A</sub> d 6.45, H<sub>B</sub> d 7.42 mit  $J_{AB} = 12$  Hz.

$C_{18}H_{16}O_4S$  (328.4) Ber. C 65.84 H 4.91 Gef. C 65.87 H 4.93

*3.α-Epoxy-3-benzyl-1-seleno-chromanon-(4)* (11): 4.0 g (13.5 mMol) *3-Benzyliden-1-seleno-chromanon-(4)* wurden in 70 ccm Methanol suspendiert und mit 6 ccm 30proz. *Hydroperoxid* sowie 12 ccm 2 *n NaOH* 6 Stdn. epoxydiert. Das Rohprodukt (3.9 g, 91%) kristallisierte aus Methanol mit Schmp. 134–135°.

IR (KBr): C=O 1680, arom. C=C 1588/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): α-H s τ 5.65 (1H); 2-H: H<sub>A</sub> d 6.25, H<sub>B</sub> d 7.55 mit  $J_{AB} = 12$  Hz.

$C_{16}H_{12}O_2Se$  (315.2) Ber. C 60.97 H 3.84 Gef. C 61.24 H 4.41

*3.α-Epoxy-3-benzyl-1-thio-chromanon-(4)-1-oxid* (12): Zur gerührten Suspension von 13.5 g (50 mMol) **5** in 50 ccm Eisessig gab man 5.4 ccm 30proz. *Hydroperoxid* und erwärmte 1 Stde. auf 70–80°. Beim Abkühlen der klaren Lösung und eventuellen Anreiben mit wenigen Tropfen Wasser kristallisierten 14.0 g (97%) Rohprodukt. Aus Methanol Schmp. 160–162°.

IR (KBr): C=O 1690, arom. C=C 1590/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): α-H s τ 5.6 (1H); 2-H: H<sub>A</sub> d 6.15, H<sub>B</sub> d 6.67 mit  $J_{AB} = 12$  Hz.

$C_{16}H_{12}O_3S$  (284.3) Ber. C 67.60 H 4.25 Gef. C 67.88 H 4.58

*3.α-Epoxy-3-benzyl-1-thio-chromanon-(4)-1.1-dioxid* (13): 15.0 g (56 mMol) **5** in 200 ccm Eisessig und 50 ccm 30proz. *Hydroperoxid* erwärmte man langsam unter Rühren zum Sieden und kochte noch 1 Stde. unter Rückfluß. Beim Abkühlen und Anreiben mit 2 ccm Wasser kristallisierte das farblose Rohprodukt, nach Waschen mit Methanol und Trocknen an der Luft 15.0 g (90%) mit Schmp. 168–170°. Aus Methanol Schmp. 170–171°.

IR (KBr): C=O 1690, arom. C=C 1591/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): α-H s τ 5.45 (1H); 2-H: H<sub>A</sub> d 6.03, H<sub>B</sub> d 6.65 mit  $J_{AB} = 14$  Hz.

$C_{16}H_{12}O_4S$  (300.3) Ber. C 64.00 H 4.03 Gef. C 63.72 H 4.01

*3.α-Epoxy-2-methyl-3-benzyl-1-thio-chromanon-(4)-1.1-dioxid* (14): 4.0 g (14 mMol) **6** wurden mit 13 ccm Eisessig und 11 ccm 30proz. *Hydroperoxid* wie bei **13** behandelt, jedoch nur 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 4.0 g (90%) Rohprodukt mit Schmp. 152–154°. Aus Methanol Schmp. 154–155°.

IR (KBr): C=O 1690, arom. C=C 1588/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): α-H s τ 5.35 (1H); 2-H q 6.65 (1H),  $J = 7$  Hz; 2-CH<sub>3</sub> d 8.45,  $J = 7$  Hz.

$C_{17}H_{14}O_4S$  (314.4) Ber. C 64.95 H 4.49 Gef. C 64.98 H 4.75

*3.α-Epoxy-3-[4-fluor-benzyl]-1-thio-chromanon-(4)-1.1-dioxid* (15): 2.5 g (9 mMol) **7**, mit 25 ccm Eisessig und 10 ccm 30proz. *Hydroperoxid* wie bei **14** behandelt, erbrachten 2.7 g (97%) Rohprodukt mit Schmp. 152–154°. Aus Methanol Schmp. 156–157°.

IR (KBr): C=O 1700, arom. C=C 1613/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\alpha$ -H s  $\tau$  5.48 (1H); 2-H: H<sub>A</sub> d 6.0, H<sub>B</sub> d 6.7 mit  $J_{AB} = 13$  Hz.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>FO<sub>4</sub>S (318.3) Ber. C 60.38 H 3.48 Gef. C 59.93 H 3.57

**3. $\alpha$ -Epoxy-3-[4-chlor-benzyl]-1-thio-chromanon-(4)-1.1-dioxid (16):** Die Suspension von 8.0 g (27 mMol) **8** in 25 ccm Eisessig und 25 ccm 30proz. *Hydroperoxid* wurde 30 Min. unter Rückfluß gerührt. Das Rohprodukt wog 7.5 g (85%) und schmolz bei 199–201°. Aus Essigester Schmp. 203–205°.

IR (KBr): C=O 1695, arom. C=C 1595/cm.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>4</sub>S (334.8) Ber. C 57.40 H 3.31 Gef. C 57.49 H 3.42

**3. $\alpha$ -Epoxy-3-[4-nitro-benzyl]-1-thio-chromanon-(4)-1.1-dioxid (17):** 3.0 g (9.6 mMol) **9** wurden mit 11 ccm Eisessig und 10 ccm 30proz. *Hydroperoxid* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das Rohprodukt (1.0 g, 90%) schmolz bei 194–195°. Aus Aceton Schmp. 207–209°.

IR (KBr): C=O 1695, arom. C=C 1605/cm.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>6</sub>S (345.3) Ber. C 55.65 H 3.21 Gef. C 55.82 H 3.10

### Siebenring-Diketone D

#### 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) (18)

a) *Aus 1 mit konz. Schwefelsäure:* 18.9 g (75 mMol) **1** wurden in 10 Min. unter Rühren bei 0° in 150 ccm konz. *Schwefelsäure* gelöst (tiefrot), ca. 1 Stde. bei 0–3° und dann eine weitere Stde. bei 15–20° gerührt. Man goß die gekühlte Lösung auf Eis, saugte die farblose Fällung ab, wusch mit Wasser, löste noch feucht in Essigester, verdünnte mit der gleichen Menge Äther, wusch neutral und trocknete über Natriumsulfat. Aus 120 ccm Methanol kristallisierte nach Anreiben bei Raumtemp. das farblose Produkt. Einengen der Mutterlauge brachte weitere Kristalle, nach Trocknen an der Luft 14.5 g (77%), Schmp. 98–100°. Aus Methanol analysenreines **18** mit Schmp. 99–101°.

b) *Aus 1 mit Bortrifluorid-ätherat:* Zu 5.04 g (20 mMol) **1** in 100 ccm trockenem Benzol gab man schnell 10 ccm *Bortrifluorid-ätherat* und hielt den Ansatz verschlossen 3 Tage bei Raumtemp. Dann wurde mit Äther verdünnt, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Aus 30 ccm Methanol 3.75 g (75%) vom Schmp. 98–100°, keine Schmp.-Depression mit dem nach a) dargestellten **18**.

IR (KBr): C=O 1738, 1676; arom. C=C 1601/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4-H s  $\tau$  4.08 (1H); 2-H: H<sub>A</sub> d 5.3, H<sub>B</sub> d 5.83 mit  $J_{AB} = 18$  Hz.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (252.3) Ber. C 76.17 H 4.79 Gef. C 76.42 H 4.65

#### 8-Methoxy-4-[3.4-dimethoxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3.5) (19)

a) *Aus 2 mit konz. Schwefelsäure:* Wie bei **18** wurden 5.0 g (14.5 mMol) **2** mit 50 ccm konz. *Schwefelsäure* behandelt, jedoch nur 20 Min. bei Raumtemp. belassen. Man löste das beim Aufgießen auf Eis erhaltene gelbe Rohprodukt in Chloroform, wusch mit Wasser und trocknete. Aus 25 ccm 96proz. Äthanol erhielt man 3.1 g (62%) mit Schmp. 148–150°, bei weiterem Umkristallisieren aus 96proz. Äthanol blaßgelbes **19** mit Schmp. 150–151°.

b) *Aus 2 mit Bortrifluorid-ätherat:* Wie bei **18** wurden 6.85 g (20 mMol) **2** in 120 ccm trockenem Benzol mit 35 ccm *Bortrifluorid-ätherat* behandelt (die abgeschiedenen Kristalle löste man nach der Reaktion mit ca. 0.3 l Methylchlorid). Der gelbe, feste Abdampfdruckstand ergab aus ca. 0.2 l 96proz. Äthanol 5.25 g (76%) **19** mit Schmp. 149–151°.

IR (KBr): C=O 1730, 1668; arom. C=C 1615/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4-H s  $\tau$  4.1 (1H); 2-H: H<sub>A</sub> d 5.25, H<sub>B</sub> d 5.77 mit  $J_{AB} = 18$  Hz; OCH<sub>3</sub> s 6.23 (9H).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (342.3) Ber. C 66.67 H 5.30 Gef. C 66.40 H 5.19

*trans*-2,7-Dimethyl-4-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3,5) (**20**): Bei 0° wurden 5.0 g (18 mMol) **3** in 100 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und 30 Min. gerührt, wobei es langsam in Lösung ging. Dann wurde in Eiswasser eingerührt, mit Chloroform aufgenommen, gewaschen und getrocknet. Abdampfen i. Vak. lieferte das *cis-trans*-Isomerengemisch, 4.0 g (80%), als Schmiere. Bei Raumtemp. kristallisierte das *trans*-Isomere aus und wurde mit wenig Methanol von anhaftendem Öl befreit. Aus Isopropylalkohol Schmp. 103–105°.

IR (KBr): C=O 1740, 1680; arom. C=C 1610/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4-H s τ 3.95 (1H); 2-H q 5.75 (1H), *J* = 7 Hz; 7-CH<sub>3</sub> s 7.65; 2-CH<sub>3</sub> d 8.4, *J* = 7 Hz. Im Isomerengemisch zusätzliche Signale des *cis*-Isomeren: 4-H s τ 4.1 (1H); 2-H q 5.35 (1H), *J* = 7 Hz; 7-CH<sub>3</sub> s 7.65; 2-CH<sub>3</sub> d 8.7, *J* = 7 Hz.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (280.3) Ber. C 77.13 H 5.75 Gef. C 77.20 H 6.00

2,4-Diphenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzoxepin-dion-(3,5) (**21**): Bei Raumtemp. wurden 10.0 g (30.5 mMol) **4** in 200 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und nach Auflösung in Eiswasser eingerührt. Der flockige Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen, an der Luft getrocknet (6.0 g, 60%) und mehrmals aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 143–145°.

IR (KBr): C=O 1735, 1688; arom. C=C 1605/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4-H s τ 3.7 (1H); 2-H s 4.65 (1H).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (328.4) Ber. C 80.47 H 4.91 Gef. C 80.57 H 5.09

4-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3,5) (**22**)

a) Aus **5** mit konz. Schwefelsäure: Unter Eiskühlung wurden 15.0 g (56 mMol) **5** portionsweise in 100 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung mit Eiswasser/Äther kristallisierten aus Methanol 10.5 g (70%) mit Schmp. 87–90°.

b) Aus **5** mit Bortrifluorid-ätherat in flüssigem Schwefeldioxid: Zu 4.0 g (15 mMol) **5** in 50 ccm Schwefeldioxid bei –60° tropfte man 5 ccm Bortrifluorid-ätherat, wobei die Farbe der Lösung von Gelb nach Orange umschlug. Nach 2 Stdn. bei –60° wurde das Schwefeldioxid vorsichtig abgedampft und der Rückstand in 0.2 l Wasser eingegossen. Die entstandene Schmiere kristallisierte mit Methanol: 3.0 g (75%) mit Schmp. 89–90°. Mehrmals aus Methanol: Schmp. 93–94°.

IR (KBr): C=O 1732, 1673; arom. C=C 1587/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4-H s τ 3.7 (1H); 2-H s 6.5 (2H).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (268.3) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. C 71.21 H 4.55

4-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3,5)-1,1-dioxid (**23**): Bei Raumtemp. wurden 1.2 g (4 mMol) **13** in 10 Min. in 50 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 4 Stdn. trug man die schwach nach Schwefeldioxid und Benzaldehyd riechende dunkelrote Lösung unter Eiskühlung in 0.5 l Eiswasser ein und wusch das fast farblose Reaktionsprodukt mit Wasser; 1.1 g (91%), Schmp. 160–161°. Die Umlagerung von **13** mit Bortrifluorid-ätherat in Benzol brachte nur 66% Ausb. Aus Methanol Schmp. 162–163°.

IR (KBr): OH 3490; C=O 1735, 1696, 1634; C=C 1615, 1583/cm. Analoges Spektrum in Fluorolube®.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S (300.3) Ber. C 64.00 H 4.03 Gef. C 64.15 H 4.03

2-Methyl-4-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3,5)-1,1-dioxid (**24**): Bei Raumtemp. wurden 5.0 g (16 mMol) **14** portionsweise in 100 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen und die dunkelrote Lösung nach 15 Min. in Eiswasser eingerührt. Über die Ätherphase isolierte man eine gelbe Schmiere, 3.5 g, welche zur Hauptsache aus **24** bestand und für die weiteren Umsetzungen verwendet werden konnte.

*4-[4-Fluor-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5)-1.1-dioxid (25)*: Bei Raumtemp. trug man langsam 1.0 g (3.1 mMol) **15** in 25 ccm konz. *Schwefelsäure* ein, rührte nach 45 Min. die dunkelrote Lösung in 0.5 l Eiswasser ein, saugte das leicht gelbe Produkt ab, wusch und trocknete an der Luft: 0.70 g (70%) Rohprodukt, Schmp. 150° unscharf. Aus Methanol Schmp. 158–159°.

IR (KBr): OH 3500; C=O 1730, 1690, 1633; C=C 1605, 1585/cm.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>FO<sub>4</sub>S (318.3) Ber. C 60.38 H 3.48 Gef. C 60.65 H 3.62

*4-[4-Chlor-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3.5)-1.1-dioxid (26)*: Die bei Raumtemp. erhaltene rote Lösung von 6.0 g (18 mMol) **16** in 100 ccm konz. *Schwefelsäure* wurde nach 20 Min. in ca. 1 l Eiswasser eingerührt und wie oben behandelt; 5.5 g (91%), nahezu rein. Aus Methanol Schmp. 198–199°.

IR (KBr): OH 3490; C=O 1730, 1690, 1640; C=C 1620, 1585/cm.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>4</sub>S (334.8) Ber. C 57.40 H 3.31 Gef. C 57.23 H 3.26

### Mono-enolacetate E

*5-Acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-1-benzoxepin-on-(3) (27)*: Die Lösung von 7.55 g (30 mMol) **18** in 30 ccm *Acetanhydrid* und 30 ccm trockenem *Pyridin* stand 4 Tage bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß. Dann rührte man in ca. 1 l Wasser von 40° ein, brachte das gelbe Öl durch Anreiben zum Kristallisieren, saugte ab, wusch mit Wasser, löste noch feucht in Essigester, verdünnte mit Äther, wusch mit 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Aus 40 ccm 96proz. Äthanol 6.5 g (73%) mit Schmp. 123–125°, nochmals umkristallisiert Schmp. 125–127°.

IR (KBr): C=O (Enolacetat) 1760; C=O 1662/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2-H s τ 5.4 (2H); CH<sub>3</sub>CO s 8.25.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (294.3) Ber. C 73.46 H 4.79 Gef. C 73.42 H 4.89

Mol.-Gew. 291 (osmometr. in Benzol)

*8-Methoxy-5-acetoxy-4-[3.4-dimethoxy-phenyl]-2.3-dihydro-1-benzoxepin-on-(3) (28)*: 10.3 g (30 mMol) **19** wurden 2 Tage mit 50 ccm *Acetanhydrid* und 50 ccm *Pyridin* wie bei **27** behandelt. Aus 130 ccm 96proz. Äthanol/Essigester (3 : 1) 5.55 g (48%). Reinschmp. 145–146°.

IR (KBr): C=O (Enolacetat) 1760; C=O 1652/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2-H s τ 5.4 (2H); OCH<sub>3</sub> s 6.2 (3H), s 6.25 (6H); CH<sub>3</sub>CO s 8.2.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> (384.4) Ber. C 65.62 H 5.24 Gef. C 65.91 H 5.45

*5-Acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-1-benzothiepin-on-(3) (29)*: 12.0 g (45 mMol) **22** in 45 ccm *Pyridin* und 45 ccm *Acetanhydrid* ließ man 1 Stde. stehen, rührte in 0.5 l Wasser von 40° ein, dekantierte vom braunen Öl, wusch mit Wasser, dekantierte, wusch kurz mit 5 ccm Methanol und rieb dann mit 15 ccm Methanol an. Nach Trocknen an der Luft 9.0 g (65%) mit Schmp. 121–123°, aus Methanol Schmp. 124–125°.

IR (KBr): C=O (Enolacetat) 1770; C=O 1667/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2-H s τ 6.52 (2H); CH<sub>3</sub>CO s 8.33.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S (310.4) Ber. C 69.65 H 4.55 Gef. C 69.75 H 4.63

*5-Acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-1-benzothiepin-on-(3)-1.1-dioxid (30)*: Die Suspension von 0.80 g (2.6 mMol) **29** in 8 ccm Eisessig wurde unter Rühren mit 2.5 ccm 30proz. *Hydroperoxid* versetzt und 3 Stdn. auf 60° erwärmt, wobei das Ausgangsmaterial in Lösung ging. Bei Raumtemp. tropfte man 0.5 ccm Wasser zu: 0.50 g (57%) mit Schmp. 151–154°; aus Methanol Schmp. 161–162°.

IR (KBr): C=O (Enolacetat) 1776; C=O 1660/cm.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>S (342.4) Ber. C 63.14 H 4.12 Gef. C 63.52 H 3.99

**Reduktionsprodukte der Mono-enolacetate**

*3-Hydroxy-5-acetoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzoxepin (31)*: Die Suspension von 5.88 g (20 mMol) **27** in 60 ccm Isopropylalkohol und 6 ccm Wasser rührte man mit 0.75 g *Natriumboratan* 2 Stdn. bei Raumtemp., fügte weitere 0.25 g *Natriumboratan* hinzu und rührte noch 6 Stdn. Anschließend wurde mit 180 ccm Wasser verdünnt, angerieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet: 5.6 g (95%) mit Schmp. 190–193°. Aus Methanol Schmp. 194–196°.

IR (KBr): OH 3600; C=O (Enolacetat) 1740; C=C 1640/cm.

$C_{18}H_{16}O_4$  (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 73.08 H 5.52

*31-Acetat = 3,5-Diacetoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzoxepin*: 1.48 g (5 mMol) **31** wurden mit 10 ccm *Acetanhydrid* und 10 ccm *Pyridin* auf 60° erwärmt und 3 Tage bei Raumtemp. gehalten. Danach rührte man in 0.3 l Wasser von 40° ein, löste das halb feste Rohprodukt in Essigester und Äther, wusch mit *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie Wasser und trocknete. Aus wenig Methanol 1.45 g (86%) mit Schmp. 105–108°. Reinschmp. 108–109°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3-H m  $\tau$  3.97 (1H, X-Teil des ABX-Systems); 2-H: H<sub>A</sub> dd 5.4, H<sub>B</sub> dd 5.83 mit  $J_{AB} = 13$ ,  $J_{AX} = 3$  und  $J_{BX} = 2$  Hz; CH<sub>3</sub>CO s 8.13, s 8.27.

$C_{20}H_{18}O_5$  (338.4) Ber. C 71.00 H 5.36 Gef. C 70.92 H 5.46

*Rückoxydation von 31 zu 27*: Unter gelegentlichem Kühlen gab man zu einer Suspension von 1.18 g (4 mMol) **31** in 30 ccm Eisessig portionsweise während 15 Min. 1.0 g *Chromtrioxid* in 5 ccm Wasser und 15 ccm Eisessig, rührte in 0.5 l Wasser ein, saugte ab, wusch mit Wasser und trocknete an der Luft: 0.35 g (30%) **27** mit Schmp. 117–124°.

*3-Hydroxy-8-methoxy-5-acetoxy-4-[3,4-dimethoxy-phenyl]-2,3-dihydro-1-benzoxepin (32)*: 2.42 g (6.3 mMol) **28** wurden in 30 ccm Isopropylalkohol und 3 ccm Wasser mit insgesamt 0.4 g *Natriumboratan* reduziert, wie bei **31** beschrieben: 2.25 g (92%) **32**, Schmp. 163–166°. Aus Benzol Schmp. 164–166°.

IR (KBr): OH 3500; C=O (Enolacetat) 1750; C=C 1640/cm.

$C_{21}H_{22}O_7$  (386.4) Ber. C 65.28 H 5.74 Gef. C 65.42 H 5.99

*32-Acetat = 8-Methoxy-3,5-diacetoxy-4-[3,4-dimethoxy-phenyl]-2,3-dihydro-1-benzoxepin*: Wie beim **31**-Acetat wurden 1.15 g (3 mMol) **32** acetyliert. Aus 7 ccm Methanol 1.05 g (81%) **32**-Acetat mit Schmp. 134–137°, weiter aus Methanol gereinigt Schmp. 136–138°.

$C_{23}H_{24}O_8$  (428.4) Ber. C 64.48 H 5.65 Gef. C 64.51 H 5.82

*3-Hydroxy-5-acetoxy-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepin (33)*: 3.1 g (10 mMol) **29** und 0.5 g *Natriumboratan* wurden mit 30 ccm Isopropylalkohol und 3 ccm Wasser 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, mit 100 ccm Wasser verdünnt, etwa 5 Stdn. später abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet: 2.9 g (93%) mit Schmp. 135–138°. Aus 96proz. Äthanol Schmp. 140–141°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3-H m  $\tau$  5.35 (1H); 2-H d 6.75 (2H),  $J = 6$  Hz; OH d 7.6,  $J = 9$  Hz; CH<sub>3</sub>CO s 8.25.

$C_{18}H_{16}O_3S$  (312.4) Ber. C 69.21 H 5.16 Gef. C 69.35 H 5.05

**Di-enolacetate F**

*3,5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzoxepin (34)*: 2.94 g (10 mMol) **27** in 15 ccm *Acetanhydrid* und 15 ccm trockenem *Pyridin* wurden 24 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß auf 86–87° (Innentemp.) erwärmt. Danach rührte man den dunkelbraunen Kolbeninhalt in 0.7 l Wasser von

40° ein, rieb an, saugte nach einem Tag bei Raumtemp. ab, wusch mit Wasser, löste das noch feuchte Rohprodukt in 150 ccm Essigester, verdünnte mit 0.5 l Äther, wusch mit *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie mit Wasser und trocknete. Aus der Lösung des dunklen Öls in 30 ccm Methanol schied sich langsam eine farblose Substanz ab: 2.0 g (60%); aus Methanol Schmp. 133.5–135°.

IR (KBr): C=O (Enolacetat) 1751; arom. C=C 1603/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2-H s τ 3.3 (1H); CH<sub>3</sub>CO s 8.1, s 8.3.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (336.4) Ber. C 71.42 H 4.80 2 COCH<sub>3</sub> 25.6  
Gef. C 71.48 H 5.14 COCH<sub>3</sub> 25.6

### 3.5-Diacetoxy-2.7-dimethyl-4-phenyl-1-benzoxepin (35)

a) *Bei Raumtemp.*: Die Lösung von 1.0 g (3.6 mMol) **20** in 5 ccm *Acetanhydrid* und 5 ccm *Pyridin* wurde nach 3 Tagen unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. in 0.2 l Wasser von 40° eingerührt. Beim Anreiben mit Methanol: 0.70 g (54%) vom Schmp. 132–133°.

b) *Bei ca. 140°*: Die Lösung von 1.0 g (3.6 mMol) **20** und 2.0 g wasserfreiem *Natriumacetat* in 20 ccm *Acetanhydrid* wurde 5 Std. bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß gekocht. Wie oben erhielt man 0.50 g (39%) mit Schmp. 133–134°; aus Methanol Schmp. 134–135°.

IR (KBr): C=O (Enolacetat) 1765; arom. C=C 1620/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7-CH<sub>3</sub> s τ 7.7; CH<sub>3</sub>CO s 8.0, s 8.1; 2-CH<sub>3</sub> s 8.35.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (364.4) Ber. C 72.51 H 5.53 Gef. C 72.34 H 5.78

### 3.5-Diacetoxy-2.4-diphenyl-1-benzoxepin (36)

a) *Bei Raumtemp.*: Wie bei **35** wurde aus 0.50 g (1.5 mMol) **21** ein Öl erhalten, das langsam erstarrte: 0.20 g (32%) rohes **36**.

b) *Bei ca. 140°*: Aus 1.0 g (3 mMol) **21** wurde wie bei **35** 1.0 g (80%) eines Öles erhalten, welches nicht weiter gereinigt werden konnte und identisch war mit dem nach a) erhaltenen Öl.

IR (Nujol): C=O (Enolacetat) 1760; arom. C=C 1600/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub>CO s τ 8.15.

### 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (37)

a) *Aus 22*: Eine Lösung von 5.0 g (8.7 mMol) **22** in 25 ccm *Pyridin* und 25 ccm *Acetanhydrid* stand 16 Std. bei Raumtemp. und wurde dann behandelt, wie bei **29** beschrieben: 6.5 g (98%) mit Schmp. 82–84°.

b) *Aus 29*: Wie bei a) wurden aus 1.0 g (3.2 mMol) **29** 1.0 g (88%) mit Schmp. 85–86° erhalten. Aus Methanol Schmp. 86–87°.

IR (KBr): C=O (Enolacetat) 1770; arom. C=C 1625/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2-H s τ 4.0 (1H); CH<sub>3</sub>CO s 8.15, s 8.35.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S (352.4) Ber. C 68.17 H 4.58 Gef. C 68.03 H 4.49  
Mol.-Gew. 348 (osmometr. in Chloroform)

3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (**38**): 4.0 g (13.3 mMol) **23** in 20 ccm trockenem *Pyridin* und 20 ccm *Acetanhydrid* standen 15 Min. bei Raumtemp. und wurden sofort anschließend wie oben behandelt: 4.0 g (78%) mit Schmp. 138–142°, praktisch rein; mehrmals aus Methanol Schmp. 162–164°.

IR (KBr): C=O (Enolacetat) 1775; arom. C=C 1628/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2-H s τ 3.25 (1H); CH<sub>3</sub>CO s 8.2, s 8.3.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>S (384.4) Ber. C 62.50 H 4.20 Gef. C 62.46 H 4.08

*3.5-Diacetoxy-2-methyl-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (39)*

a) Bei Raumtemp.: 1.0 g (3.2 mMol) **24** in 5 ccm trockenem *Pyridin* und 5 ccm *Acetanhydrid* standen 2 Stdn. bei Raumtemp. und wurden dann in 0.2 l Wasser von 40° eingerührt. Das schmierige Rohprodukt kristallisierte beim Anreiben mit Methanol: 0.50 g (47%) mit Schmp. 210–211°.

b) Bei ca. 140°: 1.0 g (3.2 mMol) **24** und 2.0 g wasserfreies *Natriumacetat* wurden mit 30 ccm *Acetanhydrid* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und kalt in 0.2 l Wasser von 40° eingerührt. Anreiben mit Methanol brachte 1.0 g (78%) mit Schmp. 208–210°. Aus Essigester Schmp. 212–213° (subl. ab ca. 170°).

IR (KBr): C=O (Enolacetat) 1765; arom. C=C 1630/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2-CH<sub>3</sub> s τ 7.85; CH<sub>3</sub>CO s 8.15, s 8.25.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S (398.4) Ber. C 63.31 H 4.55 Gef. C 63.48 H 4.58

**Rückspaltung der Mono-enolacetate E und der Di-enolacetate F zu den entsprechenden Siebenring-Diketonen D**

*Verbindung 18 aus 27*: Eine Suspension von 1.5 g (5 mMol) **27** und von 3.0 g wasserfreiem *Kaliumcarbonat* in 50 ccm Methanol wurde 45 Min. bei Raumtemp. gerührt, dann mit 0.25 l Wasser verdünnt und mit 2 n *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* vorsichtig angesäuert. Die braune Schmiere kristallisierte aus Methanol zu 0.50 g (40%) **18** mit Schmp. 98–100°.

Auf die gleiche Weise wurden rückgespalten: **28** zu **19**; **30** zu **23**; **34** zu **18**; **36** zu **21**; **38** zu **23**.

[236/68]