

Hans Hofmann, Helmut Westernacher und Hans-Joachim Haberstroh

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

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 10. Februar 1969)

Aus 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzoxepin (**1**) entsteht beim Erhitzen in Xylol 2.4-Diacetoxy-3-phenyl-naphthol-(1) (**6**); mit Natriumacetat/Acetanhydrid erhält man das entsprechende Acetat. Aus dem gleichartigen 1-Benzothiepin **2** bekommt man beim Erhitzen in Xylol und auch mit Pyridin/Acetanhydrid unter Eliminierung von Schwefel 1.3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin (**5**); mit Natriumacetat/Acetanhydrid entsteht dagegen der Thioessigsäure-S-[2.4-diacetoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)-ester] (**7**). Das analoge 1-Benzothiepin-1.1-dioxid (**9**) liefert mit Natriumacetat/Acetanhydrid in einer andersartig verlaufenden Umlagerung das Cyclobuta[b]-1-benzothiophen-3.3-dioxid **10**, dessen Struktur durch Abbau gesichert wird.

Im Gegensatz zu den Derivaten des 3-Benzoxepins¹⁻⁴, 3-Benzothiepins⁵⁻⁸) und des 3-Benzothiepin-3.3-dioxids⁹) sind die des 1-Benzoxepins¹⁰⁻¹⁴), 1-Benzothiepins¹³) und des 1-Benzothiepin-1.1-dioxids^{13,15}) erst in den letzten Jahren gut zugänglich geworden. Vorher konnte man nur aus den Produkten der mißglückten Darstellungsversuche und aus dem Vergleich mit den 3-Benzoverbindungen Rückschlüsse auf die Eigenschaften der 1-Benzoverbindungen ziehen. Wir haben daher nach dem erfolgreichen Abschluß unserer Synthese von Derivaten des 1-Benzoxepins und 1-Benzothiepins¹³) auch die Umlagerungsreaktionen

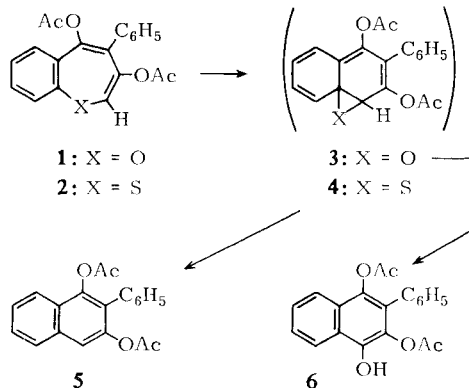
- 1) K. Dimroth und H. Freyschlag, Chem. Ber. **90**, 1623 (1957).
- 2) R. Huisgen, E. Laschtuvka, I. Ugi und A. Kammermeier, Liebigs Ann. Chem. **630**, 128 (1960).
- 3) K. Dimroth und G. Pohl, Angew. Chem. **73**, 436 (1961); K. Dimroth, G. Pohl und H. Follmann, Chem. Ber. **99**, 634 (1966).
- 4) M. J. Jorgenson, J. org. Chemistry **27**, 3224 (1962).
- 5) G. P. Scott, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6332 (1953).
- 6) K. Dimroth und G. Lenke, Chem. Ber. **89**, 2608 (1956).
- 7) J. D. Loudon und A. D. B. Sloan, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3262.
- 8) R. H. Schlessinger und G. S. Ponticello, J. Amer. chem. Soc. **89**, 7138 (1967); Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3017.
- 9) W. E. Truce und F. G. Lotspeich, J. Amer. chem. Soc. **78**, 848 (1956).
- 10) F. Sondheimer und A. Shani, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3168 (1964).
- 11) E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer und W. A. Böll, Angew. Chem. **76**, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 642 (1964).
- 12) Übersicht: E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 385 (1967).
- 13) H. Hofmann und H. Westernacher, Chem. Ber. **102**, 205 (1969); Angew. Chem. **78**, 980 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 958 (1966); H. Hofmann, Angew. Chem. **77**, 864 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 872 (1965).
- 14) E. E. Schweizer, M. S. El-Bakoush, K. K. Light und K. H. Oberle, J. org. Chemistry **33**, 2590 (1968).
- 15) V. J. Traynelis und R. F. Love, J. org. Chemistry **26**, 2728 (1961); **29**, 366 (1964).

dieser potentiellen 8π -Heterocyclen studiert und mit dem analogen Derivat des 1-Benzothiepin-1.1-dioxids (6π -Heterocyclen) verglichen. Dabei haben wir gefunden, daß sich die beiden 8π -Heterocyclen nahezu gleichartig verhalten, während der 6π -Heterocyclen völlig andersartig reagiert¹⁶⁾.

A. Umlagerung von 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzoxepin (1) und von 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (2)

1) Durch Erhitzen auf 150°

Erhitzt man das 1-Benzoxepin **1** in Xylol auf 150°, so erhält man 2.4-Diacetoxy-3-phenyl-naphthol(1) (**6**), dessen Struktur durch die IR- und ¹H-NMR-Daten sowie Acetylierung zu dem bekannten 6-Acetat¹⁷⁾ gesichert ist.



Aus dem analogen 1-Benzothiepin **2** entsteht dagegen das bekannte 1.3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin (**5**)¹⁸⁾. Es liegt nahe, für beide Reaktionen die valenztautomere Zwischenstufe eines substituierten Naphthalinepoxids **3**¹⁹⁾ bzw. -episulfids **4** anzunehmen, wofür folgende Gründe sprechen: Die Reaktion bedarf keiner Säure- oder Basenkatalyse²⁰⁾, gelingt besonders gut in unpolarem Medium²¹⁾ und die Enolacetatgruppen bleiben unversehrt. Die überaus leicht erfolgende Schwefelabspaltung aus **2** zu **5** weist deutlich auf ein solches Episulfid **4** hin; der erwartete andersartige Reaktionsablauf beim Sauerstoffderivat **1** stützt diese Ansicht.

Bemerkenswert ist, daß die Umlagerung von **1** bei gleicher Reaktionstemperatur etwa die zehnfache Zeit gegenüber der von **2** benötigt. Auch bei der nachfolgend beschriebenen Umlagerung mit Natriumacetat/Acetanhydrid beobachtet man eine größere Reaktivität des 1-Benzothiepinsystems. **1** und **2** gehen im Vergleich zu ähnlichen 3-Benzoxepin- und -thiepinverbindungen die thermischen Umlagerungen bei

¹⁶⁾ H. Hofmann und H. Westernacher, *Angew. Chem.* **79**, 238 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 255 (1967).

¹⁷⁾ D. Radulescu und Ch. Gheorgiu, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **60**, 186 (1927).

¹⁸⁾ J. Volhard, *Liebigs Ann. Chem.* **296**, 1 (1897).

¹⁹⁾ Aromatenepoxide ähnlicher Struktur sind bekannt, z.B. M. S. Newman und S. Blum, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5598 (1964); E. Vogel und F. G. Klärner, *Angew. Chem.* **80**, 402 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 374 (1968).

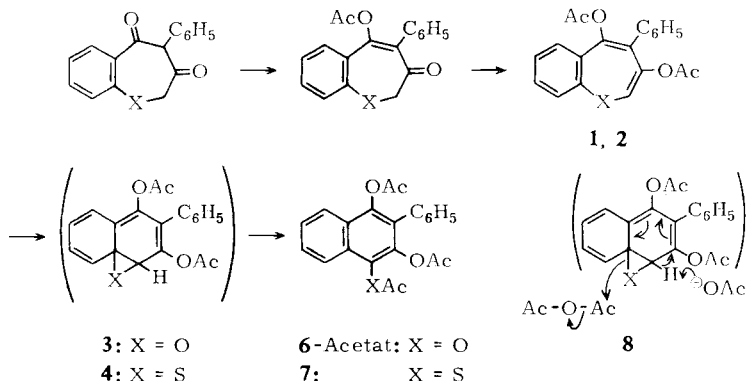
²⁰⁾ Auch Oxepin lagert sich beim Erhitzen um in Phenol, vgl. l. c.¹²⁾, S. 432.

²¹⁾ In Diäthylenglykol-diäthyläther erhält man nur mit **2** einen glatten Reaktionsablauf zu **5**. **1** liefert ein Gemisch mehrerer Produkte, welches bisher noch nicht aufgetrennt wurde.

wesentlich milderen Bedingungen ein. So benötigt z.B. die Decarboxylierung der 3-Benzoxepin-dicarbonsäure-(2.9) zur 3-Hydroxy-naphthoesäure-(2)²⁾ etwa 300°. Die Aromatisierung des 3-Naphthothiepin-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylesters zum Anthracen-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester⁷⁾ wird bei 180—250° durchgeführt²²⁾. In welchem Ausmaß die größere Umlagerungsfreudigkeit unserer Verbindungen eine Folge der beiden Acetoxygruppierungen²³⁾ (bzw. der Phenylgruppe an C-4) ist, bleibt Gegenstand weiterer Untersuchung²⁴⁾.

2) Umlagerung in Gegenwart eines Acetylierungsmittels

Erhitzt man **1** mit Natriumacetat/Acetanhydrid unter Rückfluß, so entsteht 1.3.4-Triacetoxy-2-phenyl-naphthalin (**6-Acetat**). In gleicher Weise erhält man aus dem 1-Benzothiepin **2** den Thioessigsäure-S-[2.4-diacetoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)-ester] (**7**), dessen Struktur aus IR- und ¹H-NMR-Daten sowie Oxydation zu dem bekannten



3-Hydroxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4)^{17, 18)} folgt. An Stelle von **1** und **2** kann man mit gleichem Erfolg auch deren Vorstufen¹³⁾ einsetzen²⁵⁾. Wir nehmen dabei die gleichen Zwischenstufen **3** bzw. **4** an wie bei der voranstehend beschriebenen rein thermischen Umlagerung. Im Gegensatz dazu halten wir jedoch jetzt den Angriff des Acetat-Anions auf das α -H von **3** bzw. **4** gemäß **8** für den entscheidenden Schritt des Reaktionsablaufs. Dies folgt aus der nunmehr völlig gleich verlaufenden Umlagerung von **1** und **2** und aus der andersartigen Reaktion von **2** mit Pyridin/Acetanhydrid. Das Pyridiniumacetat kann offensichtlich das α -H nicht mehr schnell genug eliminieren, so daß die konkurrierende thermische Abspaltung von Schwefel die Oberhand gewinnt und aus **2** wieder **5** entsteht. Bei der Umsetzung von **2** mit Hydroperoxid/

22) Nach 1.c.⁵⁾ und 1.c.⁶⁾ gelingt die Umlagerung unter Schwefelabspaltung bei der freien 3-Benzothiepin-dicarbonsäure-(2.9) jedoch schon beim Erhitzen in 15proz. Äthanol; die Umlagerung des entsprechenden Dimethylesters ist offenbar nicht untersucht worden.

23) Das von E. Vogel und F. G. Klärner, 1.c.¹²⁾ S. 437, untersuchte 2-Acetyl-oxepin wird schon durch katalytische Mengen Mineralsäure zu 2-Hydroxy-acetophenon aromatisiert; über eine rein thermische Umlagerung ist nichts bekannt.

24) Wir sind dabei, zum Studium des Reaktionsablaufs und für weitere Vergleiche die Acetoxygruppen in **1**, **2** und **9** schrittweise zu eliminieren.

25) So konnten wir 6-Methoxy-1.3.4-triacetoxy-2-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin durch gleichzeitige Acetylierung und Umlagerung aus dem entsprechenden Diketon bzw. Monoenolacetat¹³⁾ darstellen, obgleich wir das entsprechende 1-Benzoxepin selbst bislang nicht fassen konnten.

Eisessig entsteht nicht das erwartete Sulfon **9**, sondern unter Eliminierung von Schwefeldioxid wieder **5**. Wir nehmen an, daß bei 70° erst Umlagerung zum Episulfid **4** eintritt, dann Oxydation zum entsprechenden Episulfon²⁶⁾, welches erwartungsgemäß leicht Schwefeldioxid abspaltet.

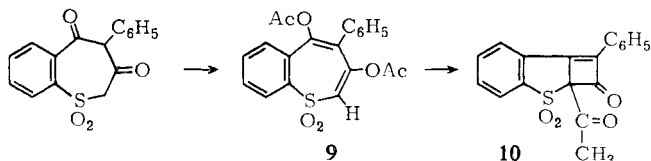
Die Formulierung der Umlagerung von **1** und **2** über das zum 1-Benzoxepinsystem bzw. -thiepinsystem valenztautomere²⁷⁾ Naphthalinepoxid bzw. -episulfid ist durch die bisherigen Versuche noch nicht endgültig gesichert²⁸⁾ und bedarf weiterer Nachprüfungen²⁴⁾.

Beim Vergleich unserer Ergebnisse mit den besonders interessierenden²⁹⁾ vergeblichen Versuchen zur Darstellung von 1-Benzothiepinverbindungen finden wir, daß bei der Pyrolyse von 2-Chlor-5-acetoxy-4.5-dihydro-1-benzothiepin zu 1-Chlor-naphthalin und Bis-[naphthyl-(1)-disulfid³⁰⁾ sehr wahrscheinlich intermediär die 1-Benzothiepinverbindung entstanden ist.

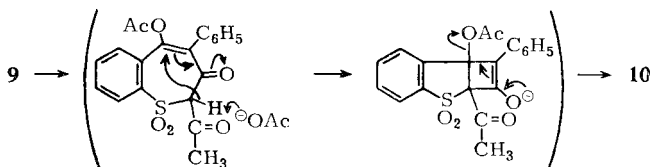
B. Umlagerung von 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1.1-dioxid (**9**)

1) Reaktion mit Natriumacetat/Acetanhydrid

Erhitzt man das 1-Benzothiepin-1.1-dioxid **9** mit Natriumacetat/Acetanhydrid, so entsteht das Cyclobuta[b]-1-benzothiophen **10**¹⁶⁾. Diese Reaktion gelingt gleich gut mit der Vorstufe von **9**, dem 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepin-1.1-dioxid (3.5)-1.1-dioxid¹³⁾.



Man erhält somit aus dem 6 π -Heterocyclus **9** keine Verbindung, welche einem der im Kapitel A beschriebenen Umlagerungsprodukte der potentiellen 8 π -Heterocyclen **1** und **2** entspricht. Aus dem weiter oben beschriebenen Versuch zur Oxydation von **2** mit Hydroperoxid/Eisessig (bei dem nicht **9**, sondern **5** entsteht) dürfen wir weiterhin folgern, daß keinesfalls ein zu **9** valenzisomeres Naphthalinepisulfon als Zwischenstufe durchlaufen wird, da diese **5** ergibt. Wir nehmen daher an, daß die Umlagerung von **9** mit einer Isomerisierung der Enolacetat-Funktion an C-3 beginnt, gefolgt von einer transanularen Abspaltung von Essigsäure nach folgendem Schema:



²⁶⁾ Wir haben jedoch nicht nachgeprüft, ob auch teilweise Schwefel eliminiert wird, was zum gleichen Produkt führt.

²⁷⁾ Grundsätzlich würde eine solche Valenztautomerie den Regeln von *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann* entsprechen, vgl. *I. c.*¹²⁾, S. 430.

²⁸⁾ Vgl. dazu die Diskussion über die Umlagerung von 1-Benzoxepin in *I. c.*¹²⁾, S. 442.

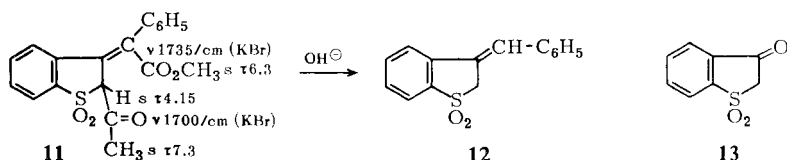
²⁹⁾ Literaturzusammenstellung in *I. c.*¹³⁾.

³⁰⁾ *V. J. Traynelis* und *J. R. Livingston jr.*, *J. org. Chemistry* **29**, 1092 (1964).

Diese Reaktionsfolge macht die relativ leichte Umlagerung von **9**, welche im Gegensatz zur Stabilität des unsubstituierten 1-Benzothiepin-1.1-dioxids¹⁵⁾ steht, gut verständlich; sie bedarf aber noch weiterer Überprüfung²⁴⁾.

2) Strukturermittlung und Abbau von **10**

Das IR-Spektrum von **10** (CCl₄ bzw. KBr) enthält keine Enolacetatbande³¹⁾; $\nu_{\text{C=O}}$ bei 1747/cm (1730/cm in KBr) und $\nu_{\text{C=C}}$ bei 1659/cm (1660/cm in KBr) entsprechen der Erwartung für ein Cyclobutenonsystem³²⁾. Wir nehmen an, daß die mit mehreren Nebenmaxima ausgestattete breite Carbonylbande auch die Absorption $\nu_{\text{C=O}}$ der Acetylgruppe mit enthält. Das ¹H-NMR-Spektrum (Deuteriochloroform) enthält neben den Signalen für 9 aromatische H-Atome nur noch das Singulett der Acetylgruppe bei τ 7.3.



Methanolyse von **10** liefert den Ester **11**, dessen Struktur aus IR- und ¹H-NMR-Spektrum (siehe exp. Teil) abgeleitet wird. Alkalisplaltung von **10** oder von **11** führt zum Benzyliden-Derivat **12**. Ozonspaltung von **11** (oxydative Aufarbeitung) ergibt das bekannte³³⁾ **13**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Universitätsbund Erlangen-Nürnberg schulden wir Dank für die Förderung dieser Arbeit. 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 von Herrn H. Zankl in unserem Institut 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) oder mit einem Beckman-IR 12 aufgenommen, die ¹H-NMR-Spektren am 60 MHz-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS innerer Standard).

2.4-Diacetoxy-3-phenyl-naphthol-(1) (**6**): 0.50 g (1.5 mMol) 3.5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzoxepin (**1**) in 50 ccm trockenem Xylol wurden 29 Std. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten über eine Kieselgel-Säule (50 g SiO₂ „zur Chromatographie“ Aktivität 1)

³¹⁾ Das IR-Spektrum von **9** (KBr) zeigt die Enolacetatbande bei 1765/cm, vgl. l. c.¹³⁾.

³²⁾ Beim 3-Acetoxy-2.4-dimethyl-cyclobuten-(2)-on-(1) findet man z. B. 1767/cm für $\nu_{\text{C=O}}$ und 1664/cm für $\nu_{\text{C=C}}$ (Film), Kartei-Nr. 9412 in Dokumentation der Molekülspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße; Butterworths Scientific Publications, London W. C. 2.

³³⁾ Für die Überlassung einer Probe 2.3-Dihydro-1-benzothiophenon-(3)-1.1-dioxid danke ich Herrn Prof. H. Fiebelmann, Institut für Organische Chemie, Erlangen.

filtriert. Mit Benzol/Aceton (9:1) wurde zuerst eine rote Verunreinigung und anschließend **6** mit CHCl_3 /Methanol (1:1) eluiert. Abdampfen i. Vak. und Anreiben mit wenig Methanol lieferte 0.30 g (60%) farbloses **6** vom Schmp. 154–158° (Sintern ab 140°); aus Ligroin gleicher Schmp.

IR (KBr): OH 3450; C=O (Naphtholester) 1765, 1750/cm.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): CH_3CO s τ 8.0, s 8.15.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (336.3) Ber. C 71.43 H 4.80 Gef. C 71.53 H 4.76

Acetylierung von 6: Eine Probe **6** wurde mit je 5 ccm Pyridin und Acetanhydrid 65 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Aus Methanol Schmp. 167–168°, unverändert durch beigemengtes, direkt aus **1** dargestelltes **6**-Acetat.

1.3.4-Triacetoxy-2-phenyl-naphthalin (6-Acetat)

a) Aus dem 1-Benzoxepin **1**: 0.70 g (2.1 mMol) **1** in 15 ccm Acetanhydrid wurden mit 0.75 g wasserfreiem Natriumacetat 8 Stdn. bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß erhitzt und dann in 0.2 l Wasser von 40° eingerührt. Nach einem Tag bei Raumtemp. saugte man das feste Rohprodukt ab, wusch mit Wasser, löste noch feucht in Essigester, verdünnte mit der gleichen Menge Äther, wusch mit Wasser neutral und trocknete über Natriumsulfat. Beim Abdampfen i. Vak. hinterließ ein zähes Öl, das aus 15 ccm Methanol 0.50 g (63%) farbloses **6**-Acetat mit Schmp. 166–168° ergab.

b) Wie oben wurden 1.5 g (5 mMol) 5-Acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-1-benzoxepinon-(3)¹³ mit 1.5 g Natriumacetat und 20 ccm Acetanhydrid erhitzt und dann in 0.4 l Wasser eingerührt. Durch Anreiben des festen Rohprodukts mit 7 ccm Methanol erhielt man 1.3 g (69%) **6**-Acetat mit Schmp. 163–166°; aus 12 ccm Benzol Schmp. 166–168°.

c) 2.52 g (10 mMol) 4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepindion-(3.5)¹³ wurden mit 5 g Natriumacetat und 50 ccm Acetanhydrid 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann wie bei a) weiterbehandelt. Man erhielt 1.27 g (34%) mit Schmp. 155–165° (aus Methanol); aus 10 ccm Benzol Schmp. 167–169°. Eine mehrfach aus Benzol kristallisierte Probe von dem nach a), b) oder c) dargestellten **6**-Acetat schmolz bei 168–170° und war nach IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie Schmp. und Mischprobe identisch mit authent. **6**-Acetat¹⁷.

IR (KBr): C=O (Naphtholester) 1772/cm.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3CO s τ 7.75, s 8.0, s 8.1.

6-Methoxy-1.3.4-triacetoxy-2-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin

a) Wie bei **6**-Acetat wurden 1.54 g (4 mMol) 8-Methoxy-5-acetoxy-4-[3.4-dimethoxy-phenyl]-2.3-dihydro-1-benzoxepinon-(3)¹³ mit 1.0 g Natriumacetat und 20 ccm Acetanhydrid 8 Stdn. erhitzt und dann in 0.3 l Wasser von 40° eingerührt. Nach einem Tag bei Raumtemp. wurde das erstarrte Öl aus 100 ccm 96proz. Äthanol umkristallisiert: 1.45 g (78%) mit Schmp. 173.5–175°.

b) 2.4 g (7 mMol) 8-Methoxy-4-[3.4-dimethoxy-phenyl]-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzoxepindion-(3.5)¹³ wurden wie oben mit 3.0 g Natriumacetat und 40 ccm Acetanhydrid umgesetzt und danach in 0.6 l Wasser eingerührt. Umkristallisieren des dunklen Rohprodukts aus 110 ccm 96proz. Äthanol/Essigester (5:1) brachte 1.95 g (59%) mit Schmp. 171–173°; die Analysenprobe schmolz bei 173.5–175°.

IR (KBr): C=O (Naphtholester) 1773/cm.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): OCH_3 s τ 6.07, s 6.10, s 6.13; CH_3CO s 7.57, s 7.9, s 8.0.

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_9$ (468.5) Ber. C 64.10 H 5.16 3COCH₃ 27.5

Gef. C 64.25 H 5.21 COCH₃ 28.85

Thioessigsäure-S-[2.4-diacetoxy-3-phenyl-naphthyl-(1)-ester] (7)

a) Aus dem 1-Benzothiepin **2**: 0.50 g (1.4 mMol) **2** in 10 ccm *Acetanhydrid* wurden mit 1.0 g wasserfreiem *Natriumacetat* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und der tiefbraune Kolbeninhalt in 0.5 l Wasser von 40° eingerührt. Nach dem Abkühlen dekantierte man vom abgetrennten Öl, wusch dieses mit Wasser, dekantierte, wusch das Öl mit 3–5 ccm Methanol, dekantierte wieder und rieb dann mit 5 ccm Methanol an. Man erhielt 0.30 g (53%) **7** mit Schmp. 169–172°.

b) 0.70 g (2.2 mMol) *5-Acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-1-benzothiepinon-(3)*¹³⁾, 2.5 g *Natriumacetat* und 25 ccm *Acetanhydrid* wurden wie oben behandelt. Ausb. 0.60 g (68%) **7**, Schmp. 167–170°.

c) Die Suspension von 1.35 g (5 mMol) *4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepinindion-(3.5)*¹³⁾ und 3.0 g *Natriumacetat* in 25 ccm *Acetanhydrid* wurde 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und wie bei a) weiter behandelt. Aus Methanol 1.5 g (76%) **7**, Schmp. 168–170°. Mehrmaliges Umkristallisieren des nach a), b) oder c) dargestellten **7** aus Methanol ergab den Schmp. 175–176°.

IR (KBr): C=O (Naphtholester) 1764, C=O (Thioester) 1710/cm.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃CO s τ 7.65, s 8.03, s 8.15.

C₂₂H₁₈O₅S (394.5) Ber. C 66.99 H 4.60 Gef. C 66.91 H 4.65

Oxydation von 7 zu 3-Hydroxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4): In die Suspension von 1.0 g (2.5 mMol) **7** in 50 ccm wäbr. 2*n* NaOH leitete man 5 Stdn. unter Rühren bei 50–60° Sauerstoff (ungereinigt aus der Stahlflasche) ein, wobei eine blutrote Lösung entstand. Danach versetzte man unter Kühlen mit überschüss. Eisessig, saugte das orangefarbene Produkt ab, wusch mit Wasser, trocknete an der Luft und erhielt 0.40 g (60%) mit Schmp. 137–138°, identisch nach Mischprobe und IR-Spektrum mit einem nach l. c.¹⁷⁾ hergestellten Vergleichspräparat.

1.3-Diacetoxy-2-phenyl-naphthalin (5)

a) Aus dem 1-Benzothiepin **2** durch Erhitzen in Xylol: 2.8 g (8 mMol) **2** in 125 ccm trockenem Xylol wurden 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann i. Vak. abgedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisierte beim Anreiben mit Methanol zu 2.5 g (97%) Rohprodukt. Umlösen aus Methanol (wobei der Schwefel als orangefarbener, amorpher Rückstand verblieb, 0.2 g mit 83% Schwefel) lieferte 1.9 g (74%) blaßgelbes **5** mit Schmp. 132–134°, identisch nach Mischprobe und IR-Spektrum mit authent. **5**¹⁸⁾.

b) Aus **2** mit Pyridin/*Acetanhydrid*: Zu 0.50 g (1.4 mMol) **2** in 10 ccm *Pyridin* gab man bei Raumtemp. 10 ccm *Acetanhydrid*, erwärmte 3 Stdn. auf 60–70°, rührte wie üblich in Wasser ein und behandelte dann das Öl wie bei a) weiter. Ausb. 0.25 g (55%) **5** mit Schmp. 127–130°.

c) 0.40 g (1.3 mMol) *5-Acetoxy-4-phenyl-2.3-dihydro-1-benzothiepinon-(3)*¹³⁾ wurden wie bei b) behandelt und 0.20 g (50%) **5** mit Schmp. 132–135° erhalten.

d) Aus 2.0 g (7.5 mMol) *4-Phenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1-benzothiepinindion-(3.5)*¹³⁾ erhielt man wie oben 2.0 g (83%) **5** mit Schmp. 131–132°.

e) *Durch Oxydation von 2*: 0.50 g (1.4 mMol) **2** wurden mit 5 ccm Eisessig und 1.5 ccm 30proz. *Hydroperoxid* übergossen und unter Rühren 15 Min. auf 70° erwärmt, wobei **2** in Lösung ging. Danach wurde gekühlt, mit 1 ccm Wasser versetzt, angerieben, das Kristallisat mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet: 0.30 g (66%) mit Schmp. 130–134°. Die nach den verschiedenen Methoden dargestellten Produkte waren untereinander nach Mischprobe und IR-Spektrum identisch. Weiteres Umkristallisieren aus Methanol erhöhte den Schmp. auf 138–139°, unverändert durch beigemengtes, nach l. c.¹⁸⁾ dargestelltes **5**.

IR (KBr): C=O (Naphtholester) 1770/cm.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃CO s τ 8.0, s 8.08.

1-Phenyl-2a-acetyl-2,2a-dihydro-cyclobuta[b]-1-benzothiophenon-(2)-3,3-dioxid (10)

a) Aus dem *1-Benzothiepin-1,1-dioxid 9*: 0.90 g (2.3 mMol) **9** in 20 ccm *Acetanhydrid* wurden mit 2.0 g wasserfreiem *Natriumacetat* 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, in 0.5 l Wasser von 40° eingerührt, wie bei **6-Acetat** behandelt und aus wenig Methanol kristallisiert: 0.50 g Rohprodukt (65%) mit Schmp. 150–155°.

b) Wie oben wurden 2.0 g (6.8 mMol) *4-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzothiepin-dion-(3,5)-1,1-dioxid*¹³⁾ und 2.5 g *Natriumacetat* mit 35 ccm *Acetanhydrid* erhitzt und bei gleicher Aufarbeitung 1.5 g (69%) **10** mit gleichem Schmp. erhalten; aus Methanol Schmp. 213–215°.

IR (KBr): C=O 1730; C=C 1660; CCl₄: C=O 1747; C=C 1659/cm.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃CO s τ 7.3.

C₁₈H₁₂O₄S (324.4) Ber. C 66.65 H 3.73

Gef. C 66.62 H 3.88 Mol.-Gew. 339 (osmometr. in CHCl₃)

3-[α-Methoxycarbonyl-benzyliden]-2-acetyl-2,3-dihydro-1-benzothiophen-1,1-dioxid (11): Eine Suspension von 3.0 g (9 mMol) **10** und 10.0 g trockenem *Kaliumcarbonat* in 100 ccm *Methanol* wurde 30 Min. bei Raumtemp. gerührt (rotbraun), dann in überschüssige 0.5 n H₂SO₄ eingerührt und durch Anreiben kristallisiert. Das mit Wasser und Methanol gewaschene Rohprodukt wog 2.5 g (75%); mehrmals aus Methanol Schmp. 179–180°³⁴⁾.

IR (KBr): C=O (Ester) 1735; C=O 1700; C=C 1625/cm.

¹H-NMR (CDCl₃): 2-H s τ 4.15; OCH₃ s 6.3; CH₃CO s 7.3.

C₁₉H₁₆O₅S (356.4) Ber. C 64.03 H 4.53 Gef. C 63.83 H 4.81

3-Benzyliden-2,3-dihydro-1-benzothiophen-1,1-dioxid (12)

a) Aus **10**: 10.0 g (30 mMol) **10** in 80 ccm Dioxan wurden mit 40 ccm wäbr. 2 n NaOH 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen rührte man in 1 l Wasser ein, saugte ab und trocknete an der Luft: 5.0 g (63%), Schmp. 230–235°; aus Aceton Schmp. 241–243°.

b) Aus **11**: 1.0 g (3 mMol) **11** wurden mit 20 ccm wäbr. 2 n KOH 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und wie oben weiterbehandelt: 0.57 g (80%) Rohprodukt; mehrmals aus Aceton Schmp. 244–245°³⁴⁾.

C₁₅H₁₂O₂S (256.3) Ber. C 70.30 H 4.72 Gef. C 70.15 H 4.67

2,3-Dihydro-1-benzothiophenon-(3)-1,1-dioxid (13): Bei –50° leitete man wenig mehr als notwendig *Ozon* in eine Lösung von 1.5 g (5.9 mMol) **11** in 200 ccm Methylenechlorid. Danach gab man bei Raumtemp. 30 ccm 90proz. *Ameisensäure* und 15 ccm 30proz. *Hydroperoxid* zu, erwärmte langsam auf dem Wasserbad und erhitzte nach Abklingen der anfänglich heftigen Reaktion noch 30 Min. unter Rückfluß. Dann wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Abdampfen i. Vak. lieferte ein bald kristallisierendes Öl, 0.30 g (28%), Schmp. 128–129°, identisch nach Mischprobe und IR-Spektrum mit einer authent. Probe³³⁾.

IR (KBr): C=O 1730/cm.

³⁴⁾ Es wurde nicht untersucht, ob die *cis*- oder die *trans*-Form vorliegt.