

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

112. Jahrg. Nr. 3

S.781–1082

Heterocyclische Siebenring-Verbindungen, XXII¹⁾

Synthese und thermische Umlagerung von substituierten 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxiden

*Hans Hofmann** und *Helmut Gaube*

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 22. Mai 1978

Die 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide **3a** und **b** wurden sowohl über das Benzothiepinon-1-oxid **2** als auch durch direkte Oxidation der entsprechenden 4-Phenyl-1-benzothiepine **6a** und **b** dargestellt. Die Synthese von **3c** und **d** erfolgte nur auf dem zweiten Weg. Weiteroxidation von **3a–d** führte zu den thermisch stabilen Dioxiden **4a–d**. Die Thermolyse von **3a–d** lieferte unter Abspaltung von SO die entsprechenden Naphthaline **5a–d**. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion **3** → **5** wurden für je eine Temperatur bestimmt.

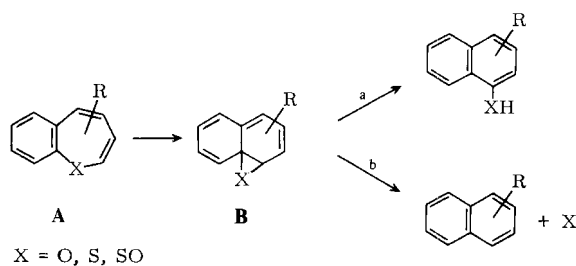
Heterocyclic Seven-membered Ring Compounds, XXII¹⁾

Synthesis and Thermolysis of Substituted 4-Phenyl-1-benzothiepin 1-Oxides

4-Phenyl-1-benzothiepin 1-oxides **3a** and **b** have been prepared as well *via* the benzothiepinone 1-oxide **2** as by direct oxidation of the parent 1-benzothiepins **6a** and **b**. The synthesis of **3c** and **d** was only accomplished by the second way. Further oxidation of **3a–d** yielded the thermally stable dioxides **4a–d**. Thermolysis of **3a–d** produced the corresponding naphthalenes **5a–d** by elimination of SO. The rates of the reaction **3** → **5** have been estimated for one temperature each.

Unter den schwefelhaltigen Siebenring-Heterocyclen vom Typ des Thiepins haben benzoanellierte Derivate in den letzten Jahren besonderes präparatives Interesse gefunden; dabei sind u. a. mehrere unabhängige Synthesewege für 1-Benzothiepine entwickelt worden²⁾. Im Zuge dieser Arbeiten hat sich gezeigt, daß die 1-Benzothiepine insgesamt gesehen wesentlich weniger thermisch stabil sind, als die entsprechenden vergleichbaren 1-Benzoxepine. Ein weiterer signifikanter Unterschied besteht darin, daß bei der thermischen Umlagerung der 1-Benzoxepine das Heteroatom am Ringgerüst verbleibt, wobei die entsprechenden Naphthole entstehen³⁾; beim Erhitzen

der 1-Benzothiepine wird dagegen in den meisten Fällen Schwefel eliminiert unter Bildung der zugehörigen Naphthaline^{2,4)}. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Verbindungsklassen läßt sich bezüglich der Thermolyseprodukte verhältnismäßig leicht erklären, wenn man annimmt, daß zwar in beiden Fällen zunächst die Valenzisomerisierung $A \rightarrow B$ erfolgt, daß aber die 1,8a-Naphthalin-epoxide **B** ($X = O$) nur auf dem Weg a weiterreagieren können, während den 1,8a-Naphthalin-episulfiden **B** ($X = S$) mit dem Weg b eine zusätzliche Möglichkeit offensteht, in ein energetisch günstiges System überzugehen. Die bisherige Erfahrung lehrt, daß bei der Thermolyse der 1-Benzothiepine **A** ($X = S$) der Weg b bei weitem bevorzugt ist. Eng verbunden damit ist die Frage nach den Gründen für die unterschiedliche Thermolabilität der 1-Benzoxepine **A** ($X = O$) und der 1-Benzothiepine. Hierbei könnte das unterschiedliche Ausmaß der Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Heteroatom mit dem π -System des „C-Fragments“⁵⁾ eine wesentliche Rolle spielen⁶⁾.



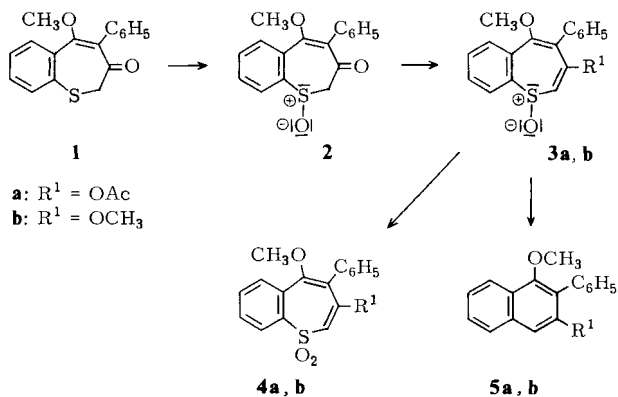
Einen wichtigen Fortschritt bei der Klärung dieser Frage sollte man daher aus dem thermischen Verhalten von solchen S-funktionellen Derivaten der 1-Benzothiepine erwarten, die ebenfalls noch über ein freies Elektronenpaar am Schwefel verfügen, bei denen aber dessen Wechselwirkung mit dem π -System des „C-Fragments“⁵⁾ gegenüber den 1-Benzothiepinen verändert ist und die weiterhin durch unterschiedliche Eignung des jeweiligen X als Abgangsgruppe im Sinne von Weg b eine Differenzierung der Argumente ermöglichen. Eine in dieser Hinsicht geeignete Verbindungsklasse sind die 1-Benzothiepin-1-oxide⁷⁾, für die ebenfalls der Weg b, nunmehr unter Eliminierung von SO, eine günstige Möglichkeit darstellt, in ein energiearmes System überzugehen⁸⁾.

Für die Ermittlung geeigneter Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 1-Benzothiepin-1-oxiden war interessant, daß auch das monocyclische Thiepin-1-oxid ebenso wie Thiepin selbst und im Gegensatz zum bekannten Thiepin-1,1-dioxid⁹⁾ bis heute nicht dargestellt worden ist. Dagegen sind in der Dibenzo[*b,f*]-¹⁰⁾ sowie in der Tribenzo[*b,d,f*]-Reihe¹¹⁾, bei der der Thiepin-Charakter des Siebenrings durch die Benzo-Anellierung zunehmend überdeckt wird, auch entsprechende Sulfoxide bekannt. Als verhältnismäßig thermisch stabil erwiesen sich auch die S-Oxide der Furano[3,4-*d*]-¹²⁾ und Thieno[3,4-*d*]thiepin-Reihe¹³⁾, wobei die thermische Stabilität in der Reihenfolge $SO_2 > S > SO$ der Hetero-Funktion abnimmt¹⁴⁾. Analog ist auch das S-Oxid des Dibenzo[*b,f*][1,4,6]thiadiazepins thermisch instabiler als die Stammverbindung und spaltet beim Erwärmen in Benzol oder Chloroform SO ab¹⁵⁾. Es war daher zu erwarten, daß auch die 1-Benzothiepin-1-oxide thermisch instabiler sind als die zugrundeliegenden 1-Benzothiepine, die ihrerseits, je nach den Substituenten am Siebenring, schon weit unter 100 °C in Schwefel und das entsprechende Naphthalinderivat zerfallen²⁾.

Synthese der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide **3a** und **b** aus dem 2,3-Dihydro-3-oxo-1-benzothiepin-1-oxid **2**

Wegen der zu erwartenden Thermolabilität der 1-Benzothiepin-1-oxide haben wir zunächst die 1-Benzothiepin-Vorstufe **1** in das entsprechende S-Oxid **2** übergeführt und dann untersucht, ob man von hier aus trotz der konkurrierenden Reaktivität der

Sulfoxid-Funktion durch „Enol-Alkylierung“ bzw. „Enol-Acetylierung“ der Keton-Funktion zum entsprechenden 1-Benzothiepin-1-oxid gelangen kann. Dazu wurde das bekannte **1**²⁾ mit stöchiometrischer Menge *m*-Chlorperbenzoesäure mit fast quantitativer Ausbeute zum Sulfoxid **2** oxidiert. Beweisend für dessen Konstitution sind die $\nu\text{C}=\text{O}$ bei 1685 und die $\nu\text{S}-\text{O}$ bei 1040 cm^{-1} (KBr) sowie das AB-System für die nunmehr im Unterschied zu **1** diastereotopen H-Atome an C-2 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** (H_A , d, $\delta = 3.93$; H_B , d, $\delta = 4.4$; $J_{\text{AB}} = 16\text{ Hz}$; CDCl_3)¹⁶⁾.



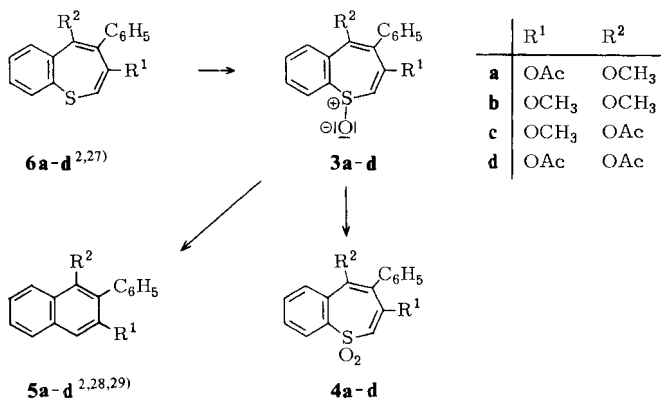
Obleich **2** mit der β -Keto-sulfoxid-Funktion eine für die konkurrierende *Pummerer*-Reaktion¹⁷⁾ besonders günstige Gruppierung enthält, gelang die Enolacetylierung¹⁸⁾ zum 1-Benzothiepin-1-oxid **3a** glatt mit Acetanhydrid und Triethylamin/4-(Dimethylamino)pyridin¹⁹⁾ bei -30°C . **3a** ist bei Raumtemperatur auch in kristallisierter Form instabil und zersetzt sich unter SO_2 -Entwicklung²⁰⁾. Im IR-Spektrum erscheint die $\nu\text{C}=\text{O}$ der Enolacetatgruppe bei 1760 und die $\nu\text{S}-\text{O}$ bei 1040 cm^{-1} (KBr); das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) enthält die charakteristischen Singulets von 2-H bei $\delta = 6.15$, 5- OCH_3 bei $\delta = 3.38$ und 3- COCH_3 bei $\delta = 1.68$ ²¹⁾. Besonders auffallend ist das Massenspektrum von **3a**: Der höchste Peak ist nicht das Molekülion, sondern das $[\text{M} - 48]^+$ -Ion; vermutlich ist dabei die Abspaltung von SO bereits im Einlaßsystem erfolgt. Die weitere Fragmentierung beginnt dann wie beim Naphtholacetat **5a** mit der Abspaltung von Keten.

Auch die Enolalkylierung von **2** an C-3 gelang trotz der Sulfoxid-Funktion mit hoher Ausbeute. Analog zu den Umsetzungen in der Sauerstoff-Reihe¹⁸⁾ wurde **2** zunächst mit Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran bei -100°C deprotoniert und das Anion anschließend bei der gleichen Temperatur mit Fluorsulfonsäure-methylester zum gesuchten **3b** alkyliert. **3b** ist thermisch erheblich stabiler als **3a** und läßt sich ohne Zersetzung bei Raumtemperatur handhaben. Charakteristisch für die angenommene Konstitution sind die Singulets im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) für das 2-H bei $\delta = 5.38$ und die beiden OCH_3 -Gruppen bei $\delta = 3.37$ und 3.27 ²²⁾. Das Massenspektrum von **3b** enthält wieder das $[\text{M} - 48]^+$ -Ion als höchste Massenlinie, die gleichzeitig den Basispeak darstellt. Die Struktur von **3b** wurde weiterhin noch röntgenographisch gesichert. Der Siebenring besitzt eine stark aufgewölbte Bootform mit *exo*-ständigem Sauerstoff der Sulfoxid-Funktion²³⁾.

Auch in ihren typischen chemischen Reaktionen verhalten sich **3a** und **b** so, wie man es für 1-Benzothiepin-1-oxide erwarten durfte. So erhielt man durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure glatt die entsprechenden Sulfone **4a** und **b**. Beim Erhitzen von **3a** oder **3b** wird SO abgespalten²⁰⁾ unter Bildung der bekannten Naphthalin-Derivate **5a** bzw. **5b**²⁴⁾.

Synthese der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide **3a–d** durch Oxidation der entsprechenden 4-Phenyl-1-benzothiepine **6a–d**

Der Vergleich von **3a** und **b** mit den zugehörigen 1-Benzothiepinen **6a** und **b** zeigte, daß der Stabilitätsbereich der 1-Benzothiepin-1-oxide **3** deutlich unter dem Stabilitätsbereich des jeweiligen 1-Benzothiepins **6** liegt. Da aber offensichtlich die thermische Stabilität beider Verbindungsreihen durch π -Donor-Substituenten erhöht wird²⁵⁾, durfte man dennoch erwarten, daß die Direktoxidation **6** \rightarrow **3** bei geeigneten Substitutionsmustern möglich ist. Experimentell konnte die Reaktion dann auch mit jeweils exakt stöchiometrischer Menge²⁶⁾ *m*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan bei -30



bis -50°C glatt verwirklicht werden³⁰⁾. Auch die Konstitution der nur auf diesem Weg dargestellten 1-Benzothiepin-1-oxide **3c** und **3d** wurde wie die von **3a**, **b** (siehe vorhergehender Abschnitt) sowohl mit Hilfe der spektroskopischen Daten als auch durch Weiteroxidation zu den entsprechenden Sulfonen **4c** und **4d** sowie durch Thermolyse zu den gleichsubstituierten bekannten Naphthalinen **5c** und **5d** gesichert (siehe Experimenteller Teil).

Der Einfluß von R¹ bzw. R² auf die thermische Stabilität der 1-Benzothiepin-1-oxide **3a–d**

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Thermolyse von **3a–d** zu den Naphthalinen **5a–d** wurden 0.75 M Lösungen in absolutem CDCl₃ in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen direkt im NMR-Gerät umgelagert³¹⁾ und der Verlauf der Reaktion bis zu etwa 70proz. Umsatz anhand der Signale von Edukt und Produkt verfolgt³²⁾. In allen Fällen verlief die Abspaltung von SO ohne erkennbares Zwischenprodukt exakt nach erster Ordnung³³⁾ und ergab die in Tab. 1 zusammengestellten Werte. Sie enthält

zum Vergleich noch die Geschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall der gleichsubstituierten 4-Phenyl-1-benzothiepine **6a** – **d**³⁴⁾. Die jeweiligen Reaktionstemperaturen wurden dabei so gewählt, daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Thermolyse der gleichsubstituierten **3** und **6** annähernd gleich waren, wodurch eine Aussage über die Stabilitätsbereiche der beiden Verbindungsklassen möglich wird.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion **3** → **5** (Eliminierung von SO) und Vergleichsdaten für den thermischen Zerfall der analogen **6**-Vertreter

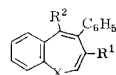
3 bzw. 6	R ¹	R ²	<i>k</i> -Werte ^{a)} für 3 → 5 + SO [s ⁻¹] in CDCl ₃	<i>k</i> -Werte ^{a)} (nur Abnahme des Edukts) [s ⁻¹] für den Zerfall der analogen 6 ^{34, 35)}
b	OCH ₃	OCH ₃	<i>k</i> _{54°C} = 2.2 · 10 ⁻⁴ <i>t</i> _{1/2} = 52 min	<i>k</i> _{89°C} = 1.75 · 10 ⁻⁴ (CCl ₄) <i>t</i> _{1/2} = 66 min
c	OCH ₃	OAc	<i>k</i> _{50°C} = 2.5 · 10 ⁻⁴ <i>t</i> _{1/2} = 45 min	<i>k</i> _{90°C} = 2.5 · 10 ⁻⁴ (CDCl ₃) <i>t</i> _{1/2} = 45 min
a	OAc	OCH ₃	<i>k</i> _{20°C} = 2.5 · 10 ⁻⁴ <i>t</i> _{1/2} = 45 min <i>k</i> _{10°C} = 0.7 · 10 ⁻⁴ <i>t</i> _{1/2} = 155 min	<i>k</i> _{59°C} = 0.64 · 10 ⁻⁴ (CDCl ₃) <i>t</i> _{1/2} = 180 min
d	OAc	OAc	<i>k</i> _{15°C} = 2.8 · 10 ⁻⁴ <i>t</i> _{1/2} = 41 min	<i>k</i> _{64°C} = 2.75 · 10 ⁻⁴ (CCl ₄) <i>t</i> _{1/2} = 42 min

a) Der Gesamtfehler beträgt ± 10% des angegebenen Wertes.

Die UV-Spektren der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide

Die Elektronenspektren aller von uns bisher dargestellten 4-Phenyl-1-benzoxepine¹⁸⁾, -thiepine¹⁾, -thiepin-1-oxide und -thiepin-1,1-dioxide sind einander wegen des gemeinsamen *trans*-Stilben-Chromophors sehr ähnlich. In allen Fällen findet man oberhalb von 250 nm nur ein ausgeprägtes Maximum, das in manchen Fällen lediglich als Schulter erscheint und das nahezu strukturlos bis an die Grenze des sichtbaren Bereichs ausläuft. Der Vergleich jeweils gleichsubstituierter Verbindungen (Lösungsmittel Methanol, s. Tab. 2) zeigt, daß dieses Maximum in der Reihe 1-Benzothiepine (**6**) ... 1-Benzothiepin-1-oxide (**3**) ... 1-Benzothiepin-1,1-dioxide (**4**) bathochrom verschoben ist. In allen Fällen weist die Absorption der 4-Phenyl-1-benzothiepine die höchste Extinktion auf, während die der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide (**3**) entweder den kleinsten Wert hat, oder praktisch gleich der des entsprechenden 4-Phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxids ist. Wechselt man vom Lösungsmittel Methanol auf Cyclohexan, so beobachtet man im Falle von **3b** eine Intensitätsminderung der Absorption oberhalb von 265 nm, verbunden mit einer geringfügigen langwelligen Verschiebung dieses nur als Schulter erkennbaren Absorptionsmaximums. In seinem langwelligen Ausläufer findet man aber nunmehr ein zusätzliches intensitätsschwaches Maximum bei 330 nm, das wie bei den 4-Phenyl-1-benzothiepinen^{1, 18)} dem energieniedrigsten Elektronenübergang des Gesamtchromophors entsprechen könnte.

Tab. 2. Vergleich der UV-Daten der 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxide **3a–d** mit denen der analogen 4-Phenyl-1-benzothiepine **6a–d** und 4-Phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxide **4a–d** (10^{-4} M Lösungen in Methanol)



R ¹	R ²	3	(X = SO) ^{a)}		4	(X = SO ₂)		6	(X = S)	
			λ_{\max} [nm]	(log ϵ)		λ_{\max} [nm]	(log ϵ)		λ_{\max} [nm]	(log ϵ)
OAc	OCH ₃	a	288	(3.84)	a	295	(4.06)	a	265	(4.17)
OCH ₃	OCH ₃	b	270 ^{b)}	(4.01)	b	286	(3.95)	b	266	(4.11)
		b	280 ^{b)}	(3.90) ^{c)}						
OCH ₃	OAc	c	265	(4.06)	c	283 ^{b)}	(3.92)	c	259	(4.15)
OAc	OAc	d	282 ^{b)}	(3.82)	d	287	(3.98)	d	260	(4.09)

^{a)} Die Spektren der Verbindungen **3a–d** wurden bei -10°C gemessen. — ^{b)} Schulter. — ^{c)} 10^{-4} M in Cyclohexan.

Diskussion der Ergebnisse

Die bisher vorliegenden präparativen und kinetischen Daten über den thermischen Zerfall der 1-Benzothiepin-1-oxide erlauben folgende Aussagen. Im Gegensatz zu den 1-Benzoxepinen, bei denen im Zuge der thermischen Umlagerung keine Eliminierung des Heteroatoms erfolgt (also Umlagerung ausschließlich auf dem Weg a, vgl. S. 782), und den 1-Benzothiepinen, bei denen der thermische Zerfall sowohl unter Erhaltung, als auch unter Verlust des Heteroatoms erfolgen kann^{4, 34)} (Weg a und bzw. oder Weg b, s. S. 782), tritt beim Erwärmen der 1-Benzothiepin-1-oxide ausschließlich Eliminierung der Heterofunktion ein. Damit erweist sich die Sulfoxidgruppe als wesentlich bessere Abgangsgruppe im Sinne des Reaktionswegs b als die Thioetherfunktion. Weiterhin erwies sich der Bereich annähernd gleicher thermischer Stabilität bei den 1-Benzothiepin-1-oxiden um etwa 40 bis 60 °C tiefer als bei den gleichartig substituierten 1-Benzothiepinen. Auch dieser Befund entspricht der Erwartung, wenn man annimmt, daß der Grundzustand der Heteroanaloga des Cycloheptatrienid-Anions³⁶⁾ um so stärker destabilisiert ist, je besser das π -System des „C-Fragments“⁵⁾ mit dem einsamen Elektronenpaar der Heterofunktion unter Ausbildung eines cyclischen 8π -Systems in Wechselwirkung stehen kann. Aus dem Vergleich von Modellen der π -Systeme von Thiepin und von Thiepin-1-oxid kann man erwarten, daß gerade dieser Effekt beim Elektronenpaar am Schwefel der 1-Benzothiepin-1-oxide stärker ausgeprägt sein sollte, als bei dem der 1-Benzothiepine. Dies rührt daher, daß im Falle der Sulfoxidfunktion das Basisorbital für das freie Elektronenpaar am Schwefel die ($n_S - n_O$)-Kombination darstellt, die energetisch stets höher liegt als das n_S -Basisorbital der Thioethergruppe^{37, 38)}. Daneben spielt wahrscheinlich auch die unterschiedlich starke Aufwölbung von „Bug“ und „Heck“ der jeweiligen Wannen-Konformation der 1-Benzothiepine und der 1-Benzothiepin-1-oxide eine wesentliche Rolle²³⁾. Schließlich beobachtet man noch einen erheblichen Einfluß der Substituenten am heterocyclischen π -System auf die thermische Stabilität der 1-Benzothiepin-1-oxide. Hierbei wird im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den 1-Benzoxepinen³⁹⁾, jedoch parallel zu unseren Befunden bei den 1-Benzothiepinen^{25, 40)}, das Ringsystem der 1-Benzothiepin-1-oxide durch π -Donorsubstituenten stabilisiert. Die bisherigen Ergebnisse reichen aber noch nicht aus für eine Entscheidung, ob dafür ledig-

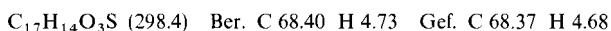
lich der unterschiedliche Einfluß der genannten Heterogruppierungen auf das π -System des „C-Fragments“⁵⁾ verantwortlich ist (also in allen drei Fällen zunächst Valenzisomerisierung $A \rightarrow B$ und daran anschließend unterschiedliche Folgereaktionen, vgl. S. 782); oder ob bei der Eliminierung der Heterogruppierung ein anderer Reaktionsmechanismus vorliegt⁴¹⁾, etwa ein radikalisch ablaufender fließender Übergang vom 1-Benzothiepin-1-oxid-Ringsystem in das Naphthalin-Ringsystem (+ SO) ohne eine ausgeprägte dazwischenliegende Potentialmulde⁴²⁾. Wie bei den anderen beiden Verbindungsklassen beeinflußt ein Substituent an C-3 des Siebenrings die thermische Stabilität der Verbindung stärker als an C-5⁴³⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für seine Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Bock-Heizmikroskop ermittelt und sind unkorrigiert. — Die Elementaranalysen führte Herr H. Zankl mit einem C,H,N-Mikroautomat der Fa. Heraeus aus. — IR-Spektren: Leitz-Doppelstrahlgerät (mit NaCl-Prisma) bzw. Beckman AccuLab 3; ¹H-NMR-Spektren: C-60 HL der Fa. Jeol (TMS als innerer Standard); Massenspektren: Varian-MAT-Gerät, Modell CH-4B; UV-Spektren: Leitz-Unicam SP 800 bzw. SP 700. — Das für die Thermolysen verwendete CDCl₃ wurde durch adsorptive Filtration gereinigt⁴⁴⁾. — Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Akt. I (Fa. Woelm) benutzt.

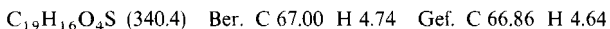
5-Methoxy-3-oxo-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepin-1-oxid (2): Zur Lösung von 0.80 g (2.8 mmol) 5-Methoxy-3-oxo-4-phenyl-2,3-dihydro-1-benzothiepin (1)²⁾ in 30 ml absol. Dichlormethan tropfte man unter N₂ und Rühren bei -20°C langsam eine Lösung von 0.56 g (2.8 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure⁴⁵⁾ in 30 ml absol. Dichlormethan. Danach wurde noch 12 h bei der gleichen Temp. gerührt. Nach Anwärmen auf Raumtemp. wurde die Lösung mehrmals mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 0.79 g (93%) kristallisiertes **2**, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 132°C schmolz. — IR (KBr): 1685 (C=O), 1040 cm⁻¹ (SO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.42 (s; 3H, OCH₃), 3.93, 4.40 (2d; AB, J = 16 Hz, 2H). — MS (70 eV): m/e = 298 (15%, M⁺), 250 (60%, M - SO).



3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (3a): a) Aus **2**: Eine auf -30°C gekühlte Lösung von 0.50 g (1.7 mmol) **2** in 10 ml Acetanhydrid versetzte man mit 10 ml Triethylamin sowie einigen Kristallen 4-(Dimethylamino)pyridin¹⁹⁾ und hielt den Ansatz 24 h unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei dieser Temp. Danach wurde auf Eis gegossen, das beim Anreiben kristallisierende Rohprodukt schnell abgesaugt und bei -10°C über Phosphorpentoxid getrocknet. Die weitere Reinigung wie unter b) ergab 0.40 g (70%) farbloses **3a** mit Schmp. 71–72°C (Zers.).

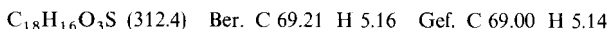
b) Aus **6a**: Zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von 1.62 g (5.0 mmol) **6a**²⁾ in 50 ml absol. Dichlormethan tropfte man unter N₂ und Rühren langsam eine Lösung von 0.99 g (5.0 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure⁴⁵⁾ in 50 ml Dichlormethan. Man ließ noch 6 h bei -20°C rühren und führte dann die nachfolgenden Arbeitsschritte schnell bei höchstens -5°C aus. Der Ansatz wurde zweimal mit je 60 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung ausgeschüttelt und die Lösung schließlich bei -10°C über Magnesiumsulfat getrocknet. Dann engte man i. Vak. bei -15°C auf ca. 5 ml ein und versetzte nach und nach mit insgesamt 100 ml Petrolether, der auf -20°C vorgekühlt war, wobei man durch Anreiben für Kristallisation sorgte. Nach 24 h Stehenlassen bei -20°C wurde das farblose Reaktionsprodukt

über eine gekühlte Fritte filtriert und mit Petrolether gewaschen; danach trocknete man bei -10°C 48 h i. Hochvak. Man erhielt so 1.5 g (89%) **3a** vom Schmp. $71-72^{\circ}\text{C}$ (Zers.). **3a** ist bei Raumtemp. auch im Festzustand instabil, kann jedoch einige Zeit bei -25°C gelagert werden. – IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) bei -10°C : $\delta = 1.68$ (s; 3H, OAc), 3.38 (s; 3H, OCH_3), 6.15 (s; 1H, 2-H). – MS (70 eV; Einlaß: 55°C): $m/e = 292$ (13%, $\text{M}^+ - \text{SO}$).

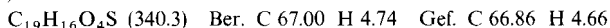


3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (3b): a) Aus **2**: Zu einer Lösung von 0.75 g (5.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 60 ml absol. THF tropfte man unter N_2 und Rühren bei -100°C eine Lösung von 1.0 g (3.3 mmol) **2** in 30 ml THF. Man rührte die orangefarbene Lösung noch 1 h und ließ anschließend bei der gleichen Temp. eine Lösung von 0.56 g (5.0 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester in 20 ml absol. Ether zutropfen. Nach weiteren 4 h Rühren bei -100°C ließ man den Ansatz auf Raumtemp. kommen, rührte in 100 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung ein und extrahierte mit Dichlormethan. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rohprodukt ergab durch adsorptive Filtration wie bei b) 0.9 g (86%) farbloses **3b** vom Schmp. $104-105^{\circ}\text{C}$.

b) Aus **6b**: Wie bei **3a** wurden 2.96 g (10 mmol) **6b** mit 1.98 g (10 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure⁴⁵⁾ in insgesamt 120 ml Dichlormethan bei -20°C oxidiert. Nach 12 h Rühren bei -20°C ließ man auf Raumtemp. erwärmen und wusch die schwach gelbe Lösung dreimal mit 60 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat- bzw. Natriumchloridlösung aus. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. bei 20°C abgedampft und das schwachgelbe Rohprodukt (3.0 g, 96%) mit Chloroform/Methanol (25:1) bei 0°C an Kieselgel chromatographiert. Das einer scharf begrenzten gelben Zone entsprechende Eluat wurde sodann bei 20°C i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit wenig Methanol kristallisiert. Man erhielt so 2.5 g (80%) reines farbloses **3b** vom Schmp. $104-105^{\circ}\text{C}$, das auch bei Raumtemp. längere Zeit haltbar ist. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.27$ (s; 3H, OCH_3), 3.37 (s; 3H, OCH_3), 5.38 (s; 1H, 2-H). – MS (70 eV; Einlaß: 80°C): $m/e = 264$ (100%, $\text{M}^+ - \text{SO}$).



5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (3c): Wie bei **3b** beschrieben wurden 1.5 g (4.6 mmol) **6c** mit 0.92 g (4.6 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure⁴⁵⁾ in insgesamt 80 ml Dichlormethan oxidiert und der Ansatz auf die gleiche Weise, jedoch bei 0°C , aufgearbeitet. Der beim Eindampfen i. Vak. bei 0°C gewonnene Rückstand (1.5 g) wurde in 3 ml Chloroform gelöst und wie bei **3b** chromatographiert. Das Eluat der gelben Zone wurde bei 0°C i. Vak. eingedampft und bei der gleichen Temp. in Methanol gelöst. Durch Kühlen auf -20°C und Anreiben fiel **3c** als feine farblose Nadeln an, 1.4 g (89%), die bei 105°C (Zers.) schmolzen. In Lösung zersetzt sich **3c** bei Raumtemp. schon nach kurzer Zeit. – IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.85$ (s; 3H, OAc), 3.42 (s; 3H, OCH_3), 5.42 (s; 1H, 2-H). – MS (70 eV; Einlaß: 70°C): $m/e = 292$ (8%, $\text{M}^+ - \text{SO}$).



3,5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1-oxid (3d): Wie bei **3b** beschrieben, jedoch bei -50°C , wurden 4.23 g (12 mmol) **6d** mit 2.38 g (12 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure⁴⁵⁾ in insgesamt 160 ml Dichlormethan umgesetzt. Nach 12 h Reaktionszeit wurde die praktisch quantitativ ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure über eine vorgekühlte Fritte abgesaugt und das Filtrat bei -20°C i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mit 10 ml Methanol kristallisiert (-30°C). Zur weiteren Reinigung chromatographierte man wie bei **3b**, jedoch an einer auf -30°C gekühlten Säule, und kristallisierte den Abdampfrückstand der gelben Zone erneut aus Methanol (-30°C). Man erhielt so 2.6 g (59%) farbloses **3d** vom Schmp. 42°C (Zers.). Da sich **3d** auch in kristallisiertem Zustand oberhalb von 0°C sehr rasch zersetzt, konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten

werden. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) bei -10°C : $\delta = 1.68$ (s; 3 H, OAc), 1.93 (s; 3 H, OAc), 6.23 (s; 1 H, 2-H), 7.3–7.9 (m; 9 H, arom. H); keine weiteren Signale.

4-Phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxide 4a–d. — *Allgemeine Vorschrift*

a) *Aus den 4-Phenyl-1-benzothiepinen 6a–d*: Zu einer gekühlten Lösung des jeweiligen **6** in absol. Dichlormethan tropfte man unter N_2 und Rühren langsam eine Lösung der zweifach molaren Menge *m*-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan und hielt den Ansatz noch 12 h bei dieser Temp. Danach ließ man auf Raumtemp. kommen, wusch mehrmals mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat- und mit Natriumchloridlösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. anfallende Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert.

b) *Aus den 4-Phenyl-1-benzothiepin-1-oxiden 3a–d*: Man verfuhr wie bei a), jedoch mit der einfach molaren Menge *m*-Chlorperbenzoesäure.

3-Acetoxy-5-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxid (4a): a) *Aus 6a*: 1.07 g (3.3 mmol) **6a** in 30 ml Dichlormethan wurden mit 1.27 g *m*-Chlorperbenzoesäure (90proz.), gelöst in 30 ml Dichlormethan, bei -25°C umgesetzt; Ausb. 1.0 g (85%) mit Schmp. $151–152^\circ\text{C}$, farblos.

b) *Aus 3a*: Aus 300 mg (0.9 mmol) **3a**, 170 mg *m*-Chlorperbenzoesäure (90proz.) und insgesamt 30 ml Dichlormethan (Reaktiontemp. -25°C) wurden 280 mg (87%) farblores **4a** erhalten; gleicher Schmp. wie oben. — IR (KBr): 1770 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.67$ (s; 3 H, OAc), 3.32 (s; 3 H, OCH_3), 6.64 (s; 1 H, 2-H). — MS (70 eV): $m/e = 356$ (77%, M^+), 314 (11%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), 292 (3%, $\text{M}^+ - \text{SO}_2$), 250 (100%, $\text{M}^+ - \text{SO}_2, - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$ (356.4) Ber. C 64.03 H 4.53 Gef. C 63.93 H 4.45

3,5-Dimethoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxid (4b): a) *Aus 6b*: Aus 500 mg (1.7 mmol) **6b** und 640 mg *m*-Chlorperbenzoesäure (90proz.) in insgesamt 40 ml Dichlormethan wurden bei -20°C 450 mg (82%) farblores **4b** mit Schmp. $141–142^\circ\text{C}$ erhalten.

b) *Aus 3b*: 156 mg (0.53 mmol) **3b** und 102 mg *m*-Chlorperbenzoesäure in insgesamt 30 ml Dichlormethan ergaben bei -20°C 115 mg (66%) **4b** vom Schmp. $141–142^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.27$ (s; 3 H, OCH_3), 3.45 (s; 3 H, OCH_3), 6.03 (s; 1 H, 2-H). — MS (70 eV): $m/e = 328$ (27%, M^+), 264 (100%, $\text{M}^+ - \text{SO}_2$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$ (328.4) Ber. C 65.84 H 4.91 Gef. C 65.67 H 4.80

5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxid (4c): a) *Aus 6c*: Aus 324 mg (1.0 mmol) **6c** und 385 mg *m*-Chlorperbenzoesäure (90proz.) in insgesamt 40 ml Dichlormethan wurden bei -20°C 299 mg farblores **4c** vom Schmp. $190–191^\circ\text{C}$ erhalten (84%).

b) *Aus 3c*: Die Umsetzung von 200 mg (0.6 mmol) **3c** mit 113 mg *m*-Chlorperbenzoesäure (90proz.) in 30 ml Dichlormethan bei -20°C ergab 150 mg (71%) **4c** mit Schmp. $190–191^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 1770 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.77$ (s; 3 H, OAc), 3.5 (s; 3 H, OCH_3), 6.12 (s; 1 H, 2-H). — MS (70 eV): $m/e = 356$ (9%, M^+), 314 (49%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), 250 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}, - \text{SO}_2$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}$ (356.4) Ber. C 64.03 H 4.53 Gef. C 63.83 H 4.43

3,5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzothiepin-1,1-dioxid (4d): a) *Aus 6d*: Aus 1.76 g (5.0 mmol) **6d** und 1.92 g *m*-Chlorperbenzoesäure (90proz.) in 80 ml Dichlormethan erhielt man bei -30°C 1.6 g (84%) farblores **4d** mit Schmp. $162–163^\circ\text{C}$ (Lit.⁴⁶⁾ $162–164^\circ\text{C}$).

b) *Aus 3d*: Aus 368 mg (1.0 mmol) **3d** und 192 mg *m*-Chlorperbenzoesäure (90proz.) in 40 ml Dichlormethan wurden bei -30°C 305 mg (79%) **4d** vom Schmp. $162–163^\circ\text{C}$ erhalten. — Die IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und analytischen Daten stimmen mit denen von Lit.⁴⁶⁾ überein. — MS (70 eV): $m/e = 384$ (2.5%, M^+), 342 (31%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), 300 (1.5%), 278 (4%), 236 (100%, $\text{M}^+ - 2 \times \text{C}_2\text{H}_2\text{O}, - \text{SO}_2$).

3-Acetoxy-1-methoxy-2-phenylnaphthalin (5a): 340 mg (1.0 mmol) **3a** wurden in 20 ml N₂-gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff 3 h bei 30°C gerührt. Danach wurde die gelbe Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Die Hauptfraktion ergab nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 250 mg (85%) nahezu farbloses kristallisiertes **5a**; aus Methanol Schmp. 101–102°C (Lit.²⁾ 102–103°C).

1,3-Dimethoxy-2-phenylnaphthalin (5b): Eine Lösung von 468 mg (1.5 mmol) **3b** in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde unter N₂ 4 h unter Rückfluß erhitzt und wie oben aufgearbeitet. Ausb. 290 mg (75%); aus Methanol Schmp. 74–75°C (Lit.²⁾ 74–75°C).

1-Acetoxy-3-methoxy-2-phenylnaphthalin (5c): a) Aus **3c**: Eine Lösung von 400 mg (1.25 mmol) **3c** in 25 ml N₂-gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff wurde 6 h auf 50°C erwärmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 380 mg eines roten Öls, das wie oben chromatographiert wurde. Die Ausb. an **5c** betrug danach 320 mg (88%), aus Methanol Schmp. 128–129°C (Lit.²⁹⁾ 128–129°C).

b) Aus **6c**: 400 mg (1.23 mmol) **6c** wurden mit 1.0 g wasserfreiem Natriumacetat in 15 ml Acetanhydrid 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach goß man auf Eis und chromatographierte das Rohprodukt mit Dichlormethan an Kieselgel. Umkristallisation des Eluats aus Methanol ergab 280 mg (78%) **5c**, Schmp. wie oben.

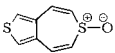
1,3-Diacetoxy-2-phenylnaphthalin (5d): Eine Lösung von 736 mg (2.0 mmol) **3d** in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde 1 h bei 30°C gerührt und dann wie bei **5a** aufgearbeitet. Ausb. 490 mg (77%) farbloses **5d**, das nach Umkristallisieren aus Methanol bei 137–138°C schmolz (Lit.²⁸⁾ 138–139°C).

5-Acetoxy-3-methoxy-4-phenyl-1-benzothiepin (6c): 3.7 g (13.1 mmol) 3-Methoxy-5-oxo-4-phenyl-4,5-dihydro-1-benzothiepin²⁾ wurden in 40 ml Triethylamin und 40 ml Acetanhydrid nach Zugabe von einigen Kristallen 4-(Dimethylamino)pyridin¹⁹⁾ 24 h bei –10°C gerührt. Anschließend wurde mit Eis aufgearbeitet, das Reaktionsprodukt durch Anreiben zur Kristallisation gebracht, abgesaugt und über Phosphorpentoxid getrocknet. Das Rohprodukt wurde sodann mit Dichlormethan bei +5°C über Kieselgel filtriert. Umkristallisation aus Methanol brachte schließlich 3.6 g (85%) **6c** vom Schmp. 112–113°C. – IR (KBr): 1760 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80 (s; 3H, OAc), 3.38 (s; 3H, OCH₃), 5.38 (s; 1H, 2-H). – MS (70 eV): m/e = 324 (17%, M⁺), 282 (100%, M⁺ – C₂H₂O).

C₁₉H₁₆O₃S (324.4) Ber. C 70.35 H 4.97 Gef. C 70.32 H 4.95

Literatur

- XXI. Mitteil.: H. Hofmann und H. Gaube, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1874.
- H. Hofmann, H.-J. Haberstroh, B. Appler, B. Meyer und H. Herterich, Chem. Ber. **108**, 3596 (1975); dort Zusammenstellung der Literatur.
- Vgl. dazu: H. Hofmann und P. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1797; dort Zusammenstellung weiterer Literatur.
- Bei Vorliegen bestimmter Substitutionsmuster beobachtet man in geeigneten Lösungsmitteln auch eine Umlagerung des 1-Benzothiepin-Ringsystems zu den entsprechenden Naphthalinthiolen: H. Hofmann, H. Gaube und R. Heidrich, noch unveröffentlicht. Vgl. dazu auch: H. Hofmann, H. Westernacher und H.-J. Haberstroh, Chem. Ber. **102**, 2595 (1969); D. N. Reinhoudt und C. G. Kouwenhoven, Tetrahedron **30**, 2431 (1974).
- Darunter sind in erster Näherung nur die C-Atome des heterocyclischen Siebenrings zu verstehen.
- Vgl. dazu die Diskussion des Azepin/Benzolimin-Problems: W. D. Stohrer, Chem. Ber. **106**, 970 (1973), sowie die Fußnoten ¹⁴⁾ und ¹⁶⁾ in Lit. ²³⁾.
- Vorläufige Mitteilung: H. Hofmann und H. Gaube, Angew. Chem. **87**, 843 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 812 (1975).

- ⁸⁾ Eine weitere Verbindungsklasse, die für diese Studien in Frage kommt, ist die Reihe der 1-Alkyl-1-benzothiepinium-Salze; vorläufige Mitteilung über die entsprechenden 1-Methyl-Verbindungen: *H. Hofmann* und *A. Molnar*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1985.
- ⁹⁾ *W. L. Mock*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1281 (1967); *H. L. Ammon*, *P. H. Watts jr.*, *J. M. Stewart* und *W. L. Mock*, ebenda **90**, 4501 (1968).
- ¹⁰⁾ *A. Trifunac* und *E. T. Kaiser*, *J. Phys. Chem.* **74**, 2236 (1970).
- ¹¹⁾ *E. Müller* und *G. Zoutsas*, *Chem.-Ztg.* **98**, 41 (1974).
- ¹²⁾ *R. H. Schlessinger* und *G. S. Ponticello*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4361.
- ¹³⁾ *R. H. Schlessinger* und *G. S. Ponticello*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3017.
- ¹⁴⁾ Das  zersetzte sich bei Raumtemperatur; eine stimmende C,H-Analyse wurde nicht erhalten. Merkwürdigerweise enthielt jedoch das Massenspektrum u. a. die Masse des Molekülions, vgl. Lit. ¹³⁾.
- ¹⁵⁾ Der Zerfall erfolgt nach erster Ordnung mit $k_{6,5^\circ\text{C}/\text{Toluol}} = 1.42 \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$; *Y. L. Chow*, *J. N. S. Tam*, *J. E. Blier* und *H. H. Szmant*, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1604.
- ¹⁶⁾ Die entsprechenden Daten von **1** sind ²⁾: $\nu_{\text{C=O}} = 1646 \text{ cm}^{-1}$ (KBr) und ein Singulett für die beiden H-Atome an C-2 ($\delta = 3.56$, CDCl_3).
- ¹⁷⁾ Übersicht: *G. A. Russell* und *G. J. Mikol* in *Mechanisms of Molecular Migrations* (*B. S. Thyagarajan*), Bd. 1, S. 154–204, Interscience Publishers, New York 1968.
- ¹⁸⁾ Vgl. dazu: *H. Hofmann* und *P. Hofmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1301.
- ¹⁹⁾ *W. Steglich* und *G. Höfle*, *Angew. Chem.* **81**, 1001 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 981 (1969).
- ²⁰⁾ Das zunächst entstehende SO ist instabil und zerfällt spontan in Schwefel und SO_2 ; vgl. *P. W. Schenk* und *R. Stuedel*, *Angew. Chem.* **77**, 437 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 402 (1965).
- ²¹⁾ Beim entsprechenden 1-Benzothiepin ²⁾ findet man die $\nu_{\text{C=O}}$ bei 1759 cm^{-1} (KBr); das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3) enthält die analogen Singuletts bei $\delta = 5.97$, 3.27 und 1.62.
- ²²⁾ Beim entsprechenden 1-Benzothiepin **6b** ²⁾ findet man im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3) folgende analoge Singuletts: 2-H, $\delta = 5.37$, 3-OCH₃ und 5-OCH₃, $\delta = 3.33$ und 3.19.
- ²³⁾ *H. Hofmann*, *R. Böhme* und *E. Wilhelm*, *Chem. Ber.* **111**, 309 (1978).
- ²⁴⁾ **5a** bzw. **5b** entstehen aus den 1-Benzothiepinen **6a** bzw. **6b** durch thermische Eliminierung von Schwefel, vgl. Lit. ²⁾.
- ²⁵⁾ Im Gegensatz zu den Ergebnissen von einfachen Hückel-MO-Rechnungen an einem Thiepin-Modell von *B. A. Hess jr.*, *L. J. Schaad* und *D. N. Reinhoudt*, *Tetrahedron* **33**, 2683 (1977), haben wir experimentell bei 3- bzw. 5-substituierten 1-Benzothiepinen gefunden, daß die thermische Stabilität des Ringsystems durch π -Donor-Substituenten erhöht wird: *H. Hofmann*, *H. Gaube* und *R. Heidrich*, in Vorbereitung zur Veröffentlichung.
- ²⁶⁾ Die bei Über- oder Unteroxidation des Edukts entstehenden Gemische lassen sich wegen der Thermolabilität des gewünschten Produkts nur sehr unbefriedigend aufarbeiten!
- ²⁷⁾ Die Darstellung von **6c** ist in dieser Arbeit beschrieben, siehe Experimenteller Teil.
- ²⁸⁾ *J. Volhard*, *Liebigs Ann. Chem.* **296**, 1 (1887); *H. Hofmann*, *H. Westernacher* und *H.-J. Haberstroh*, *Chem. Ber.* **102**, 2595 (1969).
- ²⁹⁾ **5c**: *Z. Zubovics* und *H. Wittmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **765**, 15 (1972).
- ³⁰⁾ *Traynelis* und Mitarbb. haben bei einem ähnlichen Versuch zur direkten Oxidation von 1-Benzothiepin mit *m*-Chlorperbenzoesäure lediglich ein Gemisch von Naphthalin und 1-Benzothiepin-1,1-dioxid erhalten: *V. J. Traynelis*, *Y. Yoshikawa*, *J. C. Sih* und *L. J. Miller*, *J. Org. Chem.* **38**, 3978 (1973), und zwar S. 3984.
- ³¹⁾ Zur Messung der Reaktionstemperatur und Überprüfung der Temperaturkonstanz diente die Temperaturregelleinheit VT-3C eines C 60 HL-NMR-Geräts der Fa. Jeol, wobei für Temperaturen oberhalb von 20°C die chemische Verschiebung des Signals der Hydroxylprotonen einer 1,3-Propandiol-Probe, für tiefere Temperaturen die einer Methanol-Probe herangezogen wurde.
- ³²⁾ Im Rahmen weiterer Untersuchungen sind auch kinetische Messungen bei mehreren Reaktionstemperaturen vorgesehen. Daher wurde vorläufig für jedes 1-Benzothiepin-1-oxid **3** nur eine Meßreihe mit jeweils 8–10 Meßpunkten durchgeführt.
- ³³⁾ Zur Abspaltung von SO aus anderen Ringsystemen vgl. Lit. ¹⁵⁾ sowie *W. G. L. Aalbersberg* und *K. P. C. Vollhardt*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2792 (1977); dort weitere Literatur.
- ³⁴⁾ Hierbei ist bemerkenswert, daß die Thermolyse der 1-Benzothiepine **6** zwar stets nach erster Ordnung erfolgt, daß das Reaktionsprodukt aber je nach dem Substitutionsmuster variiert. So erhält man entweder nur das entsprechende Derivat des 1-Naphthalinthiols (bei **6b**), Gemische des 1-Naphthalinthiol-Derivats mit dem entsprechenden substituierten Naphthalin (bei **6a** und **6c**) oder ausschließlich das durch Schwefeleliminierung entstandene Naphthalinderivat (bei **6d**): *H. Hofmann*, *H. Gaube* und *R. Heidrich*, noch unveröffentlicht.

- ³⁵⁾ Diese Daten entstammen der Diplomarbeit von R. Heidrich, Univ. Erlangen-Nürnberg 1975.
- ³⁶⁾ Vgl. dazu: H. J. Dauben und M. R. Rifi, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3041 (1963); W. v. E. Doering und P. P. Gaspar, ebenda **85**, 3043 (1963); M. J. S. Dewar und N. Trinajstić, *Tetrahedron* **26**, 4269 (1970).
- ³⁷⁾ Vgl. dazu die Diskussion der Photoelektronenspektren von Sulfoxiden: H. Bock und B. Solouki, *Chem. Ber.* **107**, 2299 (1974).
- ³⁸⁾ In die gleiche Richtung dürfte sich die durch die positive Partialladung am Schwefel der Sulfoxide bewirkte Kontraktion der 3p-Orbitale auswirken.
- ³⁹⁾ H. Hofmann, P. Hofmann und R. Heidrich, in Vorbereitung zur Veröffentlichung.
- ⁴⁰⁾ Auch bei methylsubstituierten 1-Benzothiepinen findet man eine Stabilisierung durch den Donoreffekt der Methylgruppe, wobei eine Methylgruppe am C-3 stärker zur Wirkung kommt als am C-5: I. Murata und T. Tatsuoka, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2697.
- ⁴¹⁾ Auch bei der Thermolyse von Thiiran ist es sehr wahrscheinlich, daß trotz des Zerfalls nach erster Ordnung in Wirklichkeit eine Radikalkettenreaktion abläuft; vgl. dazu: S. W. Benson, *Chem. Rev.* **78**, 23 (1978).
- ⁴²⁾ Auffallenderweise findet man einen analogen Substituenteneinfluß bei der Photolyse der 1-Benzoxepine: H. Hofmann und P. Hofmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1597.
- ⁴³⁾ Dies könnte die Folge einer höheren π -Elektronendichte an C-3 im Vergleich zu C-5 des heterocyclischen Siebenrings sein, wie man Modellrechnungen am 1-Benzoxepin- bzw. 1-Benzothiepin-Ringsystem entnehmen kann (an einem 1-Benzothiepin-1-oxid-Modell wurden von uns noch keine Rechnungen durchgeführt); vgl. H. Hofmann, B. Meyer und P. Hofmann, *Angew. Chem.* **84**, 477 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 423 (1972).
- ⁴⁴⁾ G. Hesse, I. Daniel und G. Wohlleben, *Angew. Chem.* **64**, 103 (1952); G. Wohlleben, ebenda **68**, 752 (1956).
- ⁴⁵⁾ Der Gehalt an *m*-Chlorperbenzoesäure wurde durch iodometrische Titration bestimmt; vgl.: R. N. McDonald, *Org. Synth.* **50**, 15 (1970). Die angegebene Gewichtsmenge bezieht sich auf einen Gehalt von 87% der Persäure.
- ⁴⁶⁾ H. Hofmann und H. Westernacher, *Chem. Ber.* **102**, 205 (1969); die Verbindung **4d** (= **38**) wird dort durch Enolacetylierung von 3,5-Dioxo-4-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1-benzothiepin-1,1-dioxid dargestellt.

[199/78]