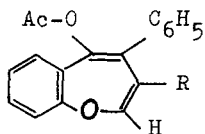


DIE PHOTOCHEMISCHE UMLAGERUNG VON AM HETERORING SUBSTITUIERTEN
1-BENZOXEPINEN

H. Hofmann und P. Hofmann

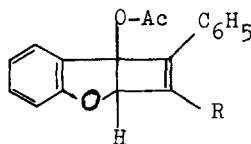
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
(received in Germany 30 August 1971; received in UK for publication 28 September 1971)

Wie Oxepine ¹⁾ und Azepine ²⁾ sollten sich auch am Heteroring substituier-
te 1-Benzoxepine glatt photochemisch isomerisieren lassen ³⁾. Eine
LCAO-HMO-Rechnung an 1-Benzoxepin-Modellen ⁴⁾ wie auch semiempirische SCF-
MO-Rechnungen ⁵⁾ zeigen, daß der Heteroring des 1-Benzoxepins im Grund-
zustand ein lokalisiertes Diensystem und sehr hohe Elektronendichte auf
dem Sauerstoffatom aufweist. Daher war auf Grund der Orbitalsymmetrien zu
erwarten, daß dieser Dienteil beim Bestrahlen durch disrotatorische Drehung
seiner Enden Verbindungen vom Typ II liefert. Andere symmetrieerlaubte
Reaktionen des gesamten π -Elektronensystems erscheinen demgegenüber aus
energetischen und sterischen Gründen nicht möglich.



Ia R = O-Ac

Ib R = H



IIa R = O-Ac

IIb R = H

Wir haben zunächst 3,5-Diacetoxy-4-phenyl-1-benzoxepin (Ia) ⁶⁾ und
5-Acetoxy-4-phenyl-1-benzoxepin (Ib) ⁷⁾ untersucht. Beide Verbindungen
sind sehr gut zugänglich und besitzen durch den Oxepin-Chromophor einen
langwelligen Ausläufer der UV-Absorption in den sichtbaren Bereich. Die
Photoprodukte lassen dagegen keine UV-Absorption oberhalb 300 nm er-
warten. Bei Verwendung von Licht mit $\lambda > 310$ nm war daher ein glatter
Verlauf der Umlagerung zu erhoffen.

Im Experiment wurden 0.2 molare Lösungen von Ia bzw. Ib in entgastem Dioxan bei Raumtemperatur im 50 ml Schlenkrohr (aus Duranglas) 100 - 120 Stdn. bestrahlt⁸⁾. Verlauf und Endpunkt der Reaktion wurden durch NMR-Kontrolle überwacht. Danach wurde i.Vak. abgedampft und

bei IIa aus Methanol kristallisiert; 87% Ausbeute mit Schmp. 165 - 166 °;

bei IIb aus Cyclohexan/Petroläther; 78% Ausbeute mit Schmp. 98 - 99 °.

Die Strukturen von IIa und IIb folgen eindeutig aus Analysen und Spektren.

Bei IIa hat die längstwellige UV-Absorption λ_{\max} 266 nm ($\epsilon = 16300$ in n Hexan) mit Schultern bei 281 und 291 nm ("Styrol-Teil"). Im IR-Spektrum (KBr) findet man die $\nu_{C=O}$ der beiden Estergruppen bei 1775 und 1765 cm^{-1} , die $\nu_{C=C}$ der Enolacetat-Doppelbindung im Vierring bei 1680 cm^{-1} . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) enthält das Singulett des tertiären H bei 3.76 τ , die Signale der beiden Acetatgruppen bei 7.76 und 7.92 τ . Im Massenspektrum führt der Hauptabbauweg durch Abspaltung von 2 Mol Keten zu einem Fragment mit m/e 252 (gleichzeitig der Basispeak), das dann entweder CO oder H_2O verliert. Für IIb gelten analoge Argumente, nur liegt jetzt $\nu_{C=C}$ des Vierrings bei 1573 cm^{-1} .

Wie zu erwarten, zeigen die beiden Photoprodukte keine thermische Rückumwandlung in 1-Benzoxepine oder deren thermische Umlagerungsprodukte.

Literatur und Anmerkungen:

- 1) E. Vogel und H. Günther, Angew.Chem, 79, 429 (1967); Angew.Chem. internat.Edit. 6, 385 (1967).
- 2) z.B. L.A. Paquette und J.H. Barrett, J.Amer.chem.Soc. 88, 1718 (1966).
- 3) Vgl. dazu die thermische Isomerisierung dieser Verbindungen:
H. Hofmann, H. Westernacher und H.-J. Haberstroh, Chem.Ber. 102, 2595 (1969).
- 4) Diplomarbeit P. Hofmann, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1971.
- 5) M.J.S. Dewar und N. Trinajstić, Tetrahedron [London] 26, 4269 (1970).
- 6) H. Hofmann und H. Westernacher, Chem.Ber. 102, 205 (1969).
- 7) Diplomarbeit H.-J. Haberstroh, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1969.
- 8) Quarztauchlampe TQ 150, "Original Hanau", Quarzlampen GmbH Hanau.