

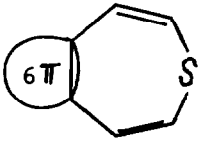
DIE PHOTOCHEMISCHE UMLAGERUNG VON 1-BENZOTHIEPINEN ¹⁾

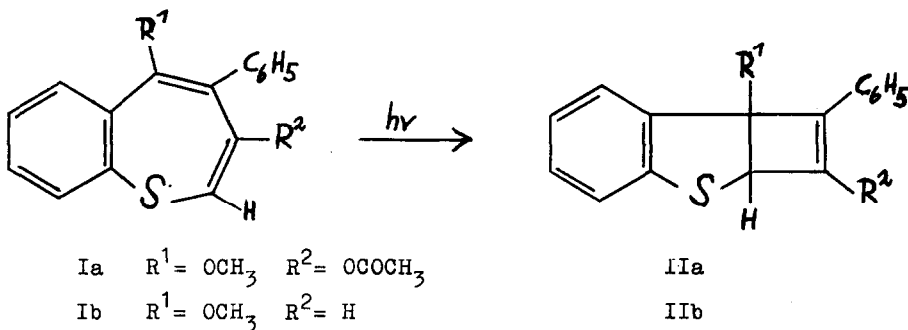
Hans Hofmann und Bernd Meyer

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

D-852 Erlangen, Henkestr. 42

(Received in Germany 26 September 1972; received in UK for publication 2 October 1972)

Über die Photochemie des Thiepin-Ringsystems ist bis heute nichts bekannt geworden, da die wohlbekannteren Derivate des 3-Benzothiepins ²⁾ ebenso wie die 4,5-anellierten Thiepine ³⁾ wegen ihres 1.1'-Divinyl-thioether-Systems vom Typ  dazu wenig geeignet sind. Die von uns beschriebenen Synthesen stabiler 1-Benzothiepine ^{4,5)} eröffnen nun erstmals die Möglichkeit, die Photochemie dieses Ringsystems zu studieren. Dabei war grundsätzlich zu erwarten, daß die 1-Benzothiepine (Ia bzw. Ib) beim Bestrahlen wie die ebenfalls von uns untersuchten 1-Benzoxepine ⁶⁾ reagieren: Der Dienteil des Moleküls sollte durch eine symmetrie-erlaubte disrotatorische Drehung seiner Enden ein Cyclobuten bilden, wodurch die Verbindungen IIa bzw. IIb entstehen.



Aus einer MO-Rechnung folgt weiterhin, daß durch den Einfluß des

Ringschwefels die π -Bindungsordnungen im ersten angeregten Zustand ($\pi \leftarrow \pi^*$) von 1-Benzoxepinen und 1-Benzothiepinen signifikante Unterschiede zeigen ⁷⁾. Eine Störungsrechnung ließ deshalb erwarten ⁸⁾, daß die photochemische Valenzisomerisierung bei den 1-Benzothiepinen langsamer ablaufen wird, als bei den gleichartig substituierten 1-Benzoxepinen.

Beide Voraussagen können experimentell bestätigt werden: 0.5 molare Lösungen der Verbindung Ia (in Tetrahydrofuran) bzw. Ib (in Dioxan) wurden bei 5 - 10 ° mit einer Quarz-Tauchlampe TQ 700 ⁹⁾ bestrahlt und der Endpunkt durch NMR-Kontrolle ermittelt.

Umlagerung von Ia zu IIa: Die Photoreaktion war nach 150 Stdn. beendet ¹⁰⁾. Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak., Chromatographieren einer Benzollosung des Rohprodukts an Kieselgel, gefolgt von Umkristallisieren aus Methanol brachte reines IIa (83 % Ausbeute) mit Schmp. 114 - 115 °. Die Struktur von IIa folgt aus Analyse ¹¹⁾ und den spektralen Daten ¹²⁾. So findet man im IR-Spektrum (KBr) die $\nu_{C=O}$ (Ester) bei 1777 cm^{-1} und die $\nu_{C=C}$ bei 1627 cm^{-1} ; das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3) enthält Singulets für CH_3CO bei 7.93 τ , für OCH_3 bei 7.35 τ und für das einzelne, tertiäre H bei 4.3 τ .

Umlagerung von Ib zu IIb: Das nach 110 Stdn. bei gleicher Aufarbeitung erhaltene IIb war ein viskoses Öl (77 % Ausbeute), das nach monatelangem Stehen zu farblosen Kristallen mit Schmp. 63 - 66 ° erstarrte ¹¹⁾. Im IR-Spektrum von IIb findet man die $\nu_{C=C}$ nunmehr bei 1590 cm^{-1} , da keine Enolestergruppe vorliegt. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3) liegt das Signal der Methoxylgruppe bei 7.35 τ ; die beiden H-Atome am Vier- bzw. Fünfring erscheinen wegen des Winkels zwischen den beiden Ringen als scheinbare Singulets bei 3.90 τ und 3.88 τ ¹²⁾.

Weitere Untersuchungen an substituierten 1-Benzothiepinen müssen nun zeigen, inwieweit die bei anderen Derivaten des 1-Benzothiepins beobachtete Schwefelabscheidung beim Bestrahlen ¹³⁾ eine Folge des Substitutionsmusters ist und ob man auch hier bei genügend tiefer

Temperatur eine Photoumlagerung wie oben erzielen kann.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir ganz herzlich für seine Unterstützung.

Literatur und Anmerkungen:

- 1) Heterocyclische Siebenring-Verbindungen, 9. Mitteilung.- 8. Mitteilung: H. Hofmann, H. Westernacher und H.-J. Haberstroh, Chem. Ber. (im Druck).
- 2) z.B.: G. P. Scott, J.Amer.Chem.Soc. 75, 6332 (1953); K. Dimroth und G. Lenke, Chem. Ber. 89, 2608 (1956).
- 3) z.B.: R. H. Schlessinger und G. S. Ponticello, J.Amer.Chem.Soc. 89, 7138 (1967); J. M. Hoffman, Jr. und R. H. Schlessinger, J.Amer.Chem.Soc. 92, 5263 (1970).
- 4) H. Hofmann und H. Westernacher, Chem. Ber. 102, 205 (1969).
- 5) H. Hofmann, B. Meyer und P. Hofmann, Angew. Chem. 84, 477 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 423 (1972).
- 6) H. Hofmann und P. Hofmann, Tetrahedron Letters 1971, 4055.
- 7) Für die π -Bindungsordnungen im angeregten Zustand haben wir z.B. für die Bindung C-3 / C-4 beim 1-Benzoxepin 0.6435 und beim 1-Benzothiepin 0.5272 errechnet; vgl. Lit. ⁵⁾.
- 8) Geplante Dissertation von P. Hofmann, Universität Erlangen-Nürnberg.
- 9) Fa. Quarzlampen GmbH, Hanau.
- 10) Die Photoumlagerung einer 1 molaren Lösung von 5-Methoxy-4-phenyl-1-benzoxepin benötigte bei gleichem Lösungsmittel mit der gleichen Lampe 17 Std. Die Angaben in Lit. ⁶⁾ beziehen sich auf eine wesentlich schwächere Lampe und eine andere Anordnung von Substanz und Kühlflüssigkeit.

- 11) Für alle Verbindungen liegen stimmende C,H-Analysen vor; die Molekulargewichte sowie weitere Hinweise auf die Struktur folgen aus den Massenspektren.
- 12) Ähnliche Verbindungen wurden durch photochemische Addition von substituierten Acetylenen an 1-Benzothiophene dargestellt:
W. H. F. Sasse, P. J. Collin und D. B. Roberts, Tetrahedron Letters 1969, 4791; J. H. Dopfer und D. C. Neckers, J. Org. Chemistry 36, 3755 (1971). Die spektralen Daten unserer Verbindungen gleichen im Rahmen der substituentenbedingten Unterschiede den Angaben dieser Autoren.
- 13) Geplante Dissertation von B. Meyer, Universität Erlangen-Nürnberg.