

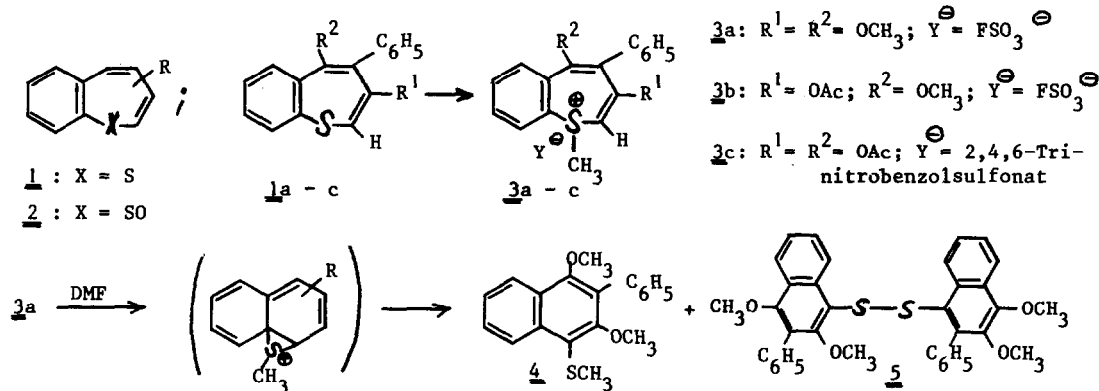
DIE ERSTEN 1-BENZOTHIEPINIUM - VERBINDUNGEN ¹⁾

Hans Hofmann ^{*)} und Attila Molnar

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

(Received in Germany 24 March 1977; received in UK for publication 25 April 1977)

Für den auffallend leichten thermischen Zerfall (unter Eliminierung des Heteroatoms und Bildung des entsprechenden Naphthalins) der 1-Benzothiepin-1-oxide 2 ²⁾ im Vergleich zu den gleichartig substituierten 1-Benzothiepinen 1 kann man eine stärkere destabilisierende Wechselwirkung ³⁾ des freien Elektronenpaares am Schwefel ⁴⁾ mit den besetzten π -MO's gleicher Symmetrie des Kohlenstoff-Fragments des heterocyclischen Siebenrings verantwortlich machen. Wenn dies zutrifft, dann sollten die 1-Methyl-1-benzothiepinium - Verbindungen 3a - c, die auch über ein solches Elektronenpaar verfügen, thermisch stabiler als die analogen 1 und 2, aber instabiler als die entsprechenden Sulfone ⁵⁾ sein und der thermische Zerfall von 3a - c sollte wegen der ungünstigeren Abgangsgruppe analog dem der 1-Benzoxepine ⁶⁾ erfolgen.



Die Alkylierung der thermolabilen 1a - c gelang mit FSO_3CH_3 in Äther. Die farblosen 3a - c sind in polaren Solventien verhältnismäßig gut löslich und wie erwartet thermisch stabiler als die gleichsubstituierten 1 und 2.

Für 3a wurden folgende Eigenschaften ermittelt: Halbwertszeit 69 h bei $+80^\circ\text{C}$ in CD_3NO_2 ⁷⁾; die Thermolyse in Dimethylformamid lieferte 4 und 5 im Verhältnis 1:1; in Dimethylsulfoxid beobachtete man schnelle Umalkylierung und Zerfall über das entstandene 1a.

Beweisend für die Strukturen von 3a - c sind die Elementaranalysen, die ¹H-NMR-Spektren mit dem im Vergleich zu den analogen 1 ⁸⁾ tieffeld-verschobenen Signalen der 2-H-Atome und der vier H-Atome des ankondensierten Benzolrings und die Fragmentierungsmuster

der Massenspektren.

Tabelle: Darstellung und Strukturdaten von 3a - c

	Darstellung	¹ H-NMR (τ-Skala, Standard: TMS)	Ausbeute u. Schmp.
<u>3a</u>	Aus <u>1a</u> mit FSO ₃ CH ₃ / Äther, 50 h bei +10°C, aus Methanol/Äther umgefällt	2-H s 4.20; R ¹ s 6.55 R ² s 6.36; S-CH ₃ s 6.28 ^{a)}	85 % 143 °C
<u>3b</u>	Aus <u>1b</u> wie oben, eine Woche bei -10°C	2-H s 3.62; R ¹ s 8.31 R ² s 6.62; S-CH ₃ s 6.38 ^{a)}	55 % 138 - 139 °C
<u>3c</u>	Aus <u>1c</u> wie oben, eine Woche bei -10°C; mit 2,4,6-Trinitro- benzolsulfonsäure aus Aceton/Äther umgefällt	2-H s 3.35; R ¹ s 8.20 R ² s 8.01; S-CH ₃ s 6.26 ^{b)}	50 % 129 °C
		^{a)} In CD ₃ CN bei Raumtemp.; ^{b)} In CD ₃ NO ₂ bei +60 °C	

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir sehr für seine Unterstützung.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Heterocyclische Siebenring-Verbindungen, 19. Mitteilung; 18. Mitteil.: H. Hofmann und P. Hofmann, Liebigs Ann. Chem., zur Veröff. eingereicht.
- 2) H. Hofmann und H. Gaube, Angew. Chem. 87, 843 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 812 (1975).
- 3) Vgl. dazu die Diskussion des Azepin/Benzolimin-Systems durch W.-D. Stohrer, Chem. Ber. 106, 970 (1973). Bei den 1-Benzo-Verbindungen dürfte allerdings wegen der irreversiblen Folgereaktion (Aromatisierung) weniger die Lage des Gleichgewichts, als die Geschwindigkeit seiner Einstellung wesentlich sein.
- 4) Hierbei sollte neben der Orbitalenergie des jeweiligen freien Elektronenpaares auch dessen stark unterschiedliche Überlappung mit dem 2p_z-System eine wichtige Rolle spielen.
- 5) Das zu 3a gleichsubstituierte Sulfon ist bis 160 °C stabil; bei 200 °C beobachtet man langsame Zersetzung. Systematisch verhält es sich zu 1, 2 und 3 wie Cycloheptatrien zum Cycloheptatrienid - Anion.
- 6) Vgl. z.B. H. Hofmann und P. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1797.
- 7) Für die zu 3a gleichsubstituierten 1a und 2a wurden folgende Halbwertszeiten ermittelt: 1a 198 Min. bei 80 °C in CCl₄; 2a 52 Min. bei 54 °C in CDCl₃: H. Hofmann, R. Heidrich und H. Gaube, unveröffentlicht.
- 8) H. Hofmann, H.-J. Haberstroh, B. Appler, B. Meyer und H. Herterich, Chem. Ber. 108, 3596 (1975).