

| R | R' | (5) | | (6) | |
|--|--|---------|-----------|---------|-----------|
| | | Fp (°C) | Ausb. (%) | Fp (°C) | Ausb. (%) |
| <i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ | <i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ | 168 | 70 | 177 | 80 [b] |
| <i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ | <i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ | 165 | 81 | 185 | 88 |
| <i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ | <i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ | 175 | 72 | 199 | 62 |
| <i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ | <i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ | [a] | | 249 | 95 |
| <i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ | <i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅ | [a] | | 304 | 99 |

[a] Ohne Isolierung weiterverarbeitet.

[b] Das gleiche Produkt erhält man aus (7) und Anisaldehyd [1], wodurch die Struktur von (6) bewiesen ist.

Die Azokupplung der Schiffischen Basen zeigt nach anfänglich langsamem Verlauf eine autokatalytische Beschleunigung. Offenbar wird bei der Kupplung mit Aminen das Proton vom σ -Komplex durch das Amin abgelöst, während bei der Kupplung mit den weniger basischen Schiffischen Basen hierzu das Produkt benötigt wird.

Die Schiffischen Basen reagieren nur in Konzentrationen oberhalb 10^{-2} mol/l. Schiffische Basen von Ketonen reagieren überhaupt nicht.

Eingegangen am 2. Januar 1967 [Z 412]

[*] Dr. A. Messmer und Dipl.-Chem. O. Szimán
Zentralforschungsinstitut für Chemie
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften
Pustaszeri út 57/69, Budapest, II (Ungarn)

[1] O. Fischer, J. prakt. Chem. 104, 102 (1922); 107, 16 (1924).

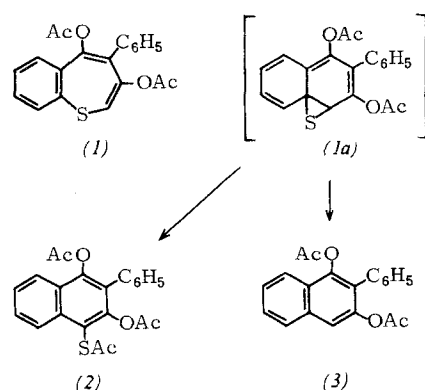
Umlagerungen von Derivaten des Benzo[b]-thiepins und Benzo[b]thiepin-1,1-dioxids

Von H. Hofmann und H. Westernacher[*]

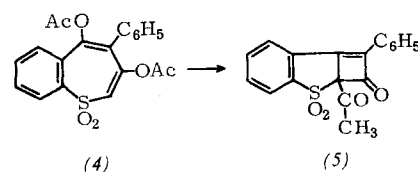
Thiepine enthalten ein cyclisches 8π -Elektronensystem und lassen daher wie die Oxepine Umlagerungsreaktionen zu stabileren Ringsystemen erwarten. So entstand beim 6-stündigen Erhitzen von 3,5-Diacetoxy-4-phenyl-benzo[b]thiepin (1) [1] mit Natriumacetat in Acetanhydrid unter Rückfluß das 1,3-Diacetoxy-4-acetylthio-2-phenylnaphthalin (2), Fp = 175–176 °C (aus Methanol; Ausb. 53 %).

Die Umlagerung ist somit der an Benzo[b]oxepin-Derivaten beobachteten analog [2]. Die Struktur (2) wird bewiesen durch Elementaranalyse, IR-Spektrum (in KBr; $\nu_{C=O}$ = 1764 cm^{-1} : aromat. Acetat; $\nu_{C=O}$ = 1710 cm^{-1} : aromat. Thioacetat), NMR-Spektrum (in $CDCl_3$; τ = 8,15 und 8,03: je 3 H der beiden Acetatgruppen; τ = 7,65: 3 H der Thioacetatgruppe), sowie Oxidation (O_2 in wäßrigem KOH) zum 2-Hydroxy-3-phenyl-1,4-naphthochinon [3]. Dagegen lieferte die Behandlung von (1) mit Acetanhydrid in Pyridin (15 min bei 60 bis 70 °C) in 66-proz. Ausbeute ein schwefelfreies Produkt, welches durch IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt als 1,3-Diacetoxy-2-phenylnaphthalin [4] identifiziert wurde. Wir nehmen an, daß bei beiden Umsetzungen zuerst ein zu (1) valenztautomerer, bisher nicht gefaßtes Episulfid (1a) entsteht.

Die gleichen Reaktionsprodukte (2) und (3) werden erhalten, wenn man an Stelle von (1) 4-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[b]thiepin-3,5-dion [1] oder 5-Acetoxy-4-phenyl-2,3-dihydrobenzo[b]thiepin-3-on [1] einsetzt.



Ein völlig anderes Resultat lieferte der Versuch zur Umlagerung von 3,5-Diacetoxy-4-phenyl-benzo[b]thiepin-1,1-dioxid (4) [1] durch 4-stündiges Erhitzen mit Natriumacetat in Acetanhydrid unter Rückfluß. An Stelle von (3) entstand 2a-Acetyl-1-phenyl-2,2a-dihydro-cyclobutadieno[1,2-b]thionaphthen-2-on-3,3-dioxid (5), Fp = 212–215 °C (aus Methanol; Ausb. 65 %). Wir vermuten, daß hier kein Formel (1a) entsprechendes Episulfon entstanden ist, sondern zuerst unter Ringverengung 1 mol Essigsäure eliminiert wurde, woraufhin durch O-Acyl \rightarrow C-Acyl-Wanderung Verbindung (5) entstanden sein kann.



Struktur (5) wird bewiesen durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR-Spektrum (in KBr; $\nu_{C=O}$: 1733 cm^{-1} für beide Carbonylgruppen; $\nu_{C=C}$: 1652 cm^{-1} ; $\nu_{S=O}$: 1313 u. 1160 cm^{-1}), NMR-Spektrum (in $CDCl_3$; neben den Signalen der 9 aromatischen H-Atome nur noch ein Signal für 3 H-Atome bei τ = 7,3), sowie durch Abbau zum bekannten 2,3-Dihydrothionaphthen-3-on-1,1-dioxid [5] [**].

Eingegangen am 18. Januar 1967 [Z 422]

[*] Priv.-Doz. Dr. Hans Hofmann und
Dipl.-Chem. H. Westernacher
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[**] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

[1] H. Hofmann u. H. Westernacher, Angew. Chem. 78, 980 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 958 (1966).

[2] H. Hofmann, Angew. Chem. 77, 864 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 872 (1965).

[3] J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. 296, 17 (1897).

[4] J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. 296, 1 (1897).

[5] F. Arndt, A. Kirsch u. P. Nachtwey, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 1081 (1926).

Diazocarbonsäure-äthylester aus Silber-diazoessigsäure-äthylester und Alkylhalogenid

Von U. Schöllkopf und N. Rieber[*]

Diazoessigestern kommt in der präparativen organischen Chemie beträchtliche Bedeutung zu [1]. Erstaunlicherweise sind von den höheren Diazocarbonsäure-estern nur einzelne Vertreter bekannt. Das dürfte damit zusammenhängen, daß die Synthese auf konventionellem Weg, d.h. über die α -Aminocarbonsäure-ester umständlich ist oder schlechte Ausbeuten liefert.

Wir haben nun gefunden, daß man durch Umsetzung von Silber-diazoessigsäure-äthylester (2) mit S_N1 -aktiven Alkyl-