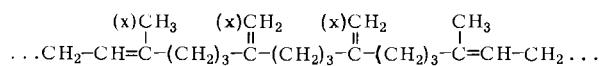


Nachdem somit für das „Harries-Tetraketon“ die Struktur (*1*) durch Synthese gesichert ist, wurde dessen säure- und basenkatalysierte Kondensation untersucht, wobei sich die linear anellierende Konformation (*1a*) als produktbestimmend erwies. So entstand nach Einwirkung von konz. Schwefelsäure (20 °C, 2 h) oder  $\text{BF}_3\text{-Äther}/\text{Methylenchlorid}$  (40 °C, 40 h) in 25 bzw. 12% Ausbeute jeweils 3,3'-Dimethyl-2,2'-methylen-dien-2-cyclohexenon (*8*),  $\text{Fp}=25\text{--}27^\circ\text{C}$  (farblose Nadeln);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau=8.04$  (s, 2CH<sub>3</sub>); 6.66 (s, Brücken-CH<sub>2</sub>); MS: m/e=232 ( $\text{M}^+$ , 100%); 217 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 45%); 189 ( $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ , 31%); 176 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ , 60%); IR (KBr): 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). Erwärmung in 2.5 N Natronlauge (95 °C, 45 min) überführt (*1*) mit 37% Ausbeute ebenso wie (*8*) in ein tiefgelbes Produkt, das nach Bildungsweise und spektroskopischen Daten 8-Methyl-3,4,5,6,7,9-hexahydro-1(2*H*)-anthracenon (*9*) ist; UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\max}=355$  nm;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau=8.21$  (s, CH<sub>3</sub>); 4.21 (s, =CH—); IR (KBr): 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); Semicarbazone:  $\text{Fp}=180^\circ\text{C}$  (hellgelbe Nadeln); MS: m/e=271 ( $\text{M}^+$ , 71%); 254 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 79%); 228 ( $\text{M}^+ - \text{HNCO}$ , 76%).

Eingegangen am 22. November 1973 [Z 961]

[1] C. Harries, Liebigs Ann. Chem. 406, 173 (1914).

[2] (*1*) kann aus einem durch Isomerisierung an drei benachbarten Methylgruppen (x) gebildeten Abschnitt der Kautschukkette entstehen:



[3] H. O. House: Modern Synthetic Reactions. Benjamin, Menlo Park, Calif. 1972, S. 606.

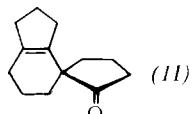
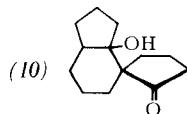
[4] S. Danishesky u. B. H. Migdaloff, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2807 (1969).

[5] Vgl. die Robinson-Anellierung: E. C. du Feu, F. J. McQuillin u. R. Robinson, J. Chem. Soc. 1937, 53; J. H. Brewster u. E. L. Eliel, Org. React. 7, 99 (1953).

[6] E. Leete u. J. O. Olson, Chem. Commun. 1970, 1651.

[7] R. E. Ireland: Organic Synthesis. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1969.

[8] Die Verseifung und Decarboxylierung des aus (*3*) und (*4*) gebildeten Bis( $\beta$ -ketosäureesters) ist durch nicht koplanare Anordnung von Carbonyl- und Carboxygruppe sowie die Neigung von (*5*) zur intramolekularen Aldolkondensation unter Bildung des Spirokets (*10*) ungewöhnlich erschwert. Sowohl mit Lithiumjodid-dihydrat [*9*] als auch mit anderen Verseifungs- und Decarboxylierungsreagentien ließen sich nur (*10*) und dessen Dehydratisierungsprodukt (*11*) gewinnen.



[9] A. Eschenmoser, J. Schreiber u. F. Elsinger, Helv. Chim. Acta 43, 113 (1960).

[10] G. Hesse u. E. Bayer, Z. Naturforsch. 19b, 875 (1964).

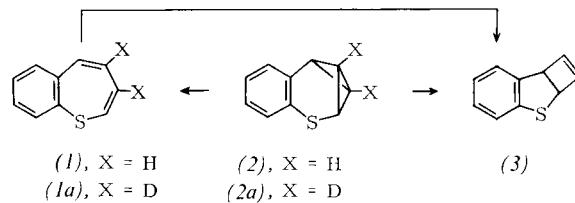
## Synthese und Reaktionen von 1-Benzothiepin

Von Ichiro Murata, Toshio Tatsuoka und Yoshikazu Sugihara<sup>[\*]</sup>

Derivate des thermisch instabilen 1-Benzothiepins (*1*)<sup>[1-3]</sup> sind bekannt. *Traynelis* und *Yoshikawa* synthetisierten (*1*) aus 2,3-Dihydro-2-chlor-1-benzothiepin und  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ <sup>[4]</sup>, veröffentlichten seine Eigenschaften aber noch nicht.

[\*] Prof. Dr. I. Murata, Dipl.-Chem. T. Tatsuoka und Dr. Y. Sugihara  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Bei anderen Untersuchungen<sup>[5]</sup> hatten wir 6-Thiatetracyclo[5.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]undeca-1(7),8,10-trien (*2*) – ein Valenzisomeres von (*1*) – in mäßiger Ausbeute isoliert<sup>[5a, 5e]</sup>. Wir beschreiben hier die Synthese von 1-Benzothiepin (*1*) durch Rh<sup>I</sup>-katalysierte Isomerisierung von (*2*)<sup>[6]</sup>.



Beim Behandeln von (*2*) mit 7.8 Mol-% Dicarbonyl-2,4-pentandionatorrhodium(I) (16 h bei 0 °C in Chloroform) entstanden 57% (*1*) (blaßgelbe Nadeln,  $\text{Fp}=23.5\text{--}24.5^\circ\text{C}$ )<sup>[7]</sup>, die durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (mit 5% Wasser) bei -20 °C gereinigt wurden. Alle Aufarbeitungsschritte mußten unter -10 °C durchgeführt werden, um Verunreinigungen durch Naphthalin zu vermeiden.

Das UV-Spektrum von (*1*) [ $\lambda_{\max}$  (Cyclohexan)=217 ( $\log \epsilon=4.07$ ), 256 (4.07), 295 Sch (2.96), 345 nm (breit, schwach) (2.55)] ähnelt dem der substituierten 1-Benzothiepine<sup>[2a]</sup>. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [100 MHz ( $\text{CDCl}_3$ ), TMS intern, -20 °C:  $\delta=5.90$  (2-H), 6.34–6.56 (3-H, 4-H), 7.09 (5-H), 7.15–7.50 (4 aromat. H)] wurde aufgrund der Tatsache zugeordnet, daß 2-H stärker abgeschirmt ist als 3-H<sup>[2a]</sup>. [3,4-D<sub>2</sub>]-1-Benzothiepin (*1a*), aus (*2a*) erhalten<sup>[5e]</sup>, zeigt außer dem Multiplett der aromatischen Protonen ( $\delta=7.05\text{--}7.40$ ) zwei gleich intensive, breite Singulets (1H) bei  $\delta=5.85$  und 7.00.

(*1*) läßt sich in Äthanol an einer größeren Menge Palladium/Kohle zu 2,3,4,5-Tetrahydro-1-benzothiepin hydrieren, das mit einer authentischen Probe übereinstimmte<sup>[8]</sup>. Beim Erwärmen von (*1*) in  $\text{CCl}_4$  bilden sich Naphthalin und Schwefel mit einer (NMR-spektroskopisch bestimmten) Halbwertszeit von 80 min bei 40 °C.

Die Behandlung von (*1*) mit *m*-Chlorperbenzoësäure in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei -20 °C ergab 1-Benzothiepin-1,1-dioxid in 87% Ausbeute,  $\text{Fp}=138\text{--}139^\circ\text{C}$  (<sup>[8]</sup>: 140–141 °C).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta=6.6\text{--}7.1$  (m, 3H), 7.4–7.9 (m, 4H) und 8.1–8.4 (m, 1H). Durch Bestrahlen von (*1*) in THF (450-W-Hochdruck-Quecksilberlampe, Pyrexfilter, 4 h bei 0 °C) entstand das bekannte Valenzisomere (*3*)<sup>[5e]</sup> neben etwas Naphthalin. (*3*) bildet sich auch aus (*2*) durch Bestrahlung oder unter  $\text{AgClO}_4$ -Katalyse<sup>[5e]</sup>.

Eingegangen am 27. November 1973 [Z 966]

[1] L. A. Paquette in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics. Academic Press, New York 1969, Vol. 1, Kap. 5.

[2] a) H. Hofmann, B. Meyer u. P. Hofmann, Angew. Chem. 84, 477 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 423 (1972); b) H. Hofmann u. H. Westernacher, Chem. Ber. 102, 205 (1969); c) D. N. Reinhoudt u. C. G. Kouwenhoven, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1232; d) V. J. Traynelis in A. Weissberger u. E. C. Taylor: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Wiley-Interscience, New York 1972, Vol. 26, Kap. 11.

[3] V. J. Traynelis u. J. R. Livingston, Jr., J. Org. Chem. 29, 1092 (1964).

[4] V. J. Traynelis u. Y. Yoshikawa, Abstracts, 164. National Meeting der American Chemical Society, New York 1972, No. ORGN-56.

[5] a) I. Murata u. K. Nakasugi, Tetrahedron Lett. 1973, 43; b) ibid. 1973, 1591; c) I. Murata, K. Nakasugi u. H. Kume, ibid. 1973, 3401, 3405; d) I. Murata, T. Tatsuoka u. Y. Sugihara, ibid. 1973, 4261; e) ibid., im Druck.

[6] Übersicht s. D. J. Cardin, B. Cetinskaya, M. J. Doyle u. M. F. Lappert, Chem. Soc. Rev. 2, 99 (1973).

[7] Die Werte der C,H-Analyse von (*1*) waren korrekt.

[8] V. J. Traynelis u. R. F. Love, J. Org. Chem. 26, 2728 (1961); W. E. Truce u. J. P. Milionis, J. Amer. Chem. Soc. 74, 974 (1952).