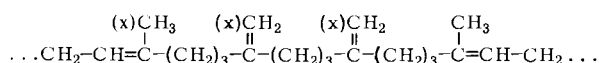


Nachdem somit für das „Harries-Tetraketon“ die Struktur (1) durch Synthese gesichert ist, wurde dessen säure- und basenkatalysierte Kondensation untersucht, wobei sich die linear anellierende Konformation (1a) als produktbestimmend erwies. So entstand nach Einwirkung von konz. Schwefelsäure (20°C, 2 h) oder BF<sub>3</sub>-Äther/Methylenchlorid (40°C, 40 h) in 25 bzw. 12% Ausbeute jeweils 3,3'-Dimethyl-2,2'-methylendi-2-cyclohexenon (8), Fp = 25–27°C (farblose Nadeln), <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8,04 (s, 2 CH<sub>3</sub>); 6,66 (s, Brücken-CH<sub>2</sub>); MS: m/e = 232 (M<sup>+</sup>, 100%); 217 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 45%); 189 (M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; 31%); 176 (M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO, 60%); IR (KBr): 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O). Erwärmen 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(2H)-anthracenon (9) ist; UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 355 nm; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8,21 (s, CH<sub>3</sub>); 4,21 (s, =CH–); IR (KBr): 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O); Semicarbazon: Fp = 180°C (hellgelbe Nadeln); MS: m/e = 271 (M<sup>+</sup>, 71%); 254 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 79%); 228 (M<sup>+</sup> – 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 Kautschukette entstehen:



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

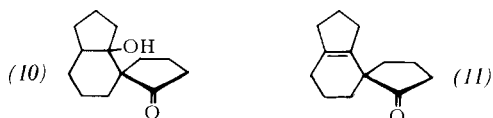
[4] S. Danishefsky u. B. H. Migdalof, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2807 (1969).

[5] Vgl. die Robinson-Anellierung: E. C. du Feu, F. J. McQuillan 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(β-ketosäureesters) ist durch nicht koplanare Anordnung von Carbonyl- und Carboxygruppe sowie die Neigung von (5) zur intramolekularen Aldolkondensation unter Bildung des Spiroktons (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).

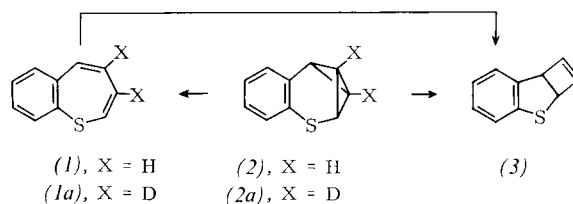
## Synthese und Reaktionen von 1-Benzothiepin

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 KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><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-% Dicarboxyl-2,4-pentandionatorrhodium(I) (16 h bei 0°C in Chloroform) entstanden 57% (1) (blaßgelbe Nadeln, Fp = 23,5–24,5°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) [λ<sub>max</sub> (Cyclohexan) = 217 (log ε = 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [100 MHz (CDCl<sub>3</sub>), TMS intern, –20°C: δ = 5,90 (2-H), 6,34–6,56 (3-H, 4-H), 7,09 (5-H), 7,15–7,50 (4 arom. 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 (δ = 7,05–7,40) zwei gleich intensive, breite Singulets (1H) bei δ = 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 übereinstimmt<sup>[8]</sup>. Beim Erwärmen von (1) in CCl<sub>4</sub> bilden sich Naphthalin und Schwefel mit einer (NMR-spektroskopisch bestimmten) Halbwertszeit von 80 min bei 40°C.

Die Behandlung von (1) mit m-Chlorperbenzoesäure in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –20°C ergab 1-Benzothiepin-1,1-dioxid in 87% Ausbeute, Fp = 138–139°C (<sup>[8]</sup>: 140–141°C). <sup>1</sup>H-NMR: δ = 6,6–7,1 (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 AgClO<sub>4</sub>-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. Reinholdt 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 of the American Chemical Society, New York 1972, No. ORGN-56.

[5] a) I. Murata u. K. Nakasui, Tetrahedron Lett. 1973, 43; b) ibid. 1973, 1591; c) I. Murata, K. Nakasui 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. Milonis, J. Amer. Chem. Soc. 74, 974 (1952).