

Heterocyclische Siebenring-Verbindungen, XXIV [1]

Photochemische Reaktion von 2-Methyl-4-phenyl-1-benzothiepinen

Heterocyclic Seven-membered Ring Compounds, XXIV [1]
Photochemical Reaction of 2-Methyl-4-phenyl-1-benzothiepins

Hans Hofmann* und Rainer Heidrich

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

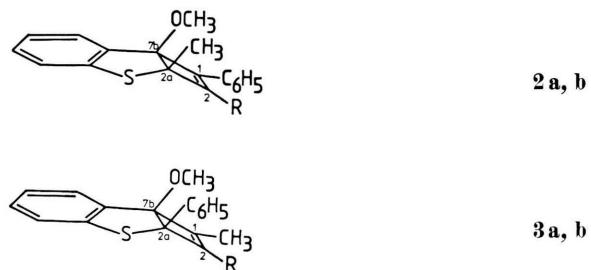
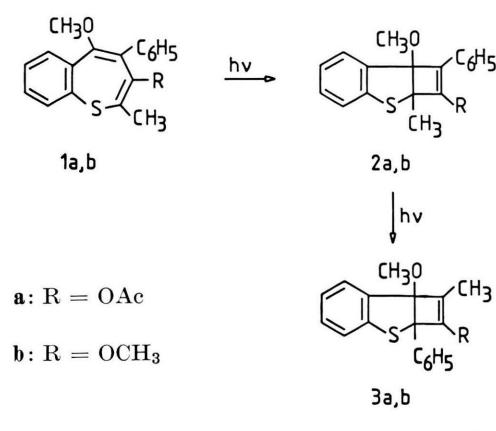
Z. Naturforsch. **37b**, 1344–1345 (1982); eingegangen am 27. April 1982

2-Methyl-4-phenyl-1-benzothiepins, Photorearrangement, Substituted
1-Methyl-2a-phenyl-2a,7b-dihydrocyclobuta[b]-benzothiophens

The photoreaction of the 2-methyl-4-phenyl-1-benzothiepins **1a** und **1b** leads first to the not isolated primary photoproducts **2a** and **2b**. These were entirely transformed to the secondary photoproducts **3a** and **3b** in the course of the irradiation.

Vor einiger Zeit haben wir über die Synthese von 2-Methyl-4-phenyl-1-benzothiepins berichtet und ihr Thermolyseverhalten mit den gleichartig substituierten, jedoch am C-2 unsubstituierten Analoga verglichen [1]. In gleicher Weise sollte nunmehr das photochemische Verhalten der 2-Methyl-4-phenyl-1-benzothiepine **1a** und **1b** untersucht und mit dem am C-2 unsubstituierten Analoga [2] verglichen werden. Bei der Photoreaktion dieser 1-Benzothiepine tritt zunächst Ringschlußreaktion zu den Cyclobuten-Derivaten **2a** bzw. **2b** ein und dann folgt wegen der verhältnismäßig langwelligen Absorption dieser Verbindungen [3] und ihrer Photolabilität eine weitere Reaktion, bei der unter Bruch der Bindung C-2a/S des Fünfrings, Isomerisierung und erneutem Ringschluß die sekundären Photo-

produkte **3a** bzw. **3b** entstehen. Wie bei den am C-2 unsubstituierten 1-Benzothiepinen wird auch hier kein Photogleichgewicht **1** ⇌ **2** ⇌ **3** beobachtet, obwohl alle beteiligten Ringsysteme im eingestrahlten Wellenlängenbereich absorbieren [3]. Die Primärprodukte **2** wurden zwar nicht isoliert [4], wohl aber anhand ihrer typischen ¹H-NMR-Spektren durch Vergleich mit den primären Photoprodukten der am C-2 unsubstituierten 1-Benzothiepine erkannt (vgl. dazu Tab. I). Die sekundären Photoprodukte **3a** bzw. **3b** können mit ca. 80% Ausbeute isoliert werden. Auch hier stimmen die ¹H-NMR-Daten völlig mit denen der sekundären Photoprodukte der am C-2 unsubstituierten 1-Benzothiepine überein (vgl. dazu Tab. II).



Tab. I. ¹H-NMR-Daten von **2a** und **2b** (δ -Werte, CD₃CN). In Klammern die Vergleichsdaten der analogen primären Photoprodukte der am C-2 unsubstituierten 1-Benzothiepine [2] (δ -Werte, CDCl₃).

2a	2b
2-OAc s 2,20 (s 2,20)	2-OCH ₃ s 3,93 (s 3,81)
2a-CH ₃ s 1,84 –	2a-CH ₃ s 1,88 –
7b-OCH ₃ s 3,30 (s 3,37)	7b-OCH ₃ s 3,25 (s 3,22)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hans Hofmann.

Tab. II. ^1H -NMR-Daten von **3a** und **3b** (δ -Werte, CDCl_3). In Klammern die Vergleichsdaten der analogen sekundären Photoprodukte der am C-2 unsubstituierten 1-Benzothiepine [2] (δ -Werte, CDCl_3).

3a	3b		
1-CH ₃	s 1,73	—	1-CH ₃ s 1,75 —
2-OAc	s 2,14 (s 2,12)	2-OCH ₃	s 3,82 (s 3,67) [5]
7b-OCH ₃	s 2,66 (s 2,73)	7b-OCH ₃	s 2,65 (s 2,72)

Experimenteller Teil

IR: Beckman Acculab 1 bzw. 3, KBr. ^1H -NMR: Jeol C 60 HL, TMS als innerer Standard, δ -Werte in ppm. MS: Varian MAT CH-4 B. Schmelzpunkte: Bock „Monoskop“ VS, unkorrigiert. Das für die Photoreaktion benutzte Acetonitril war wasser- sowie sauerstofffrei [6] und mit N_2 gesättigt. Zur Chromatographie wurde Silica Woelm 100–200, aktiv, benutzt.

Allgemeine Vorschrift zur Photoreaktion **1 → 3**: 0,5 M Lösungen von **1a** bzw. **1b** in CD_3CN bzw. CH_3CN wurden auf mehrere NMR-Röhrchen verteilt und bei 0 bis 5 °C mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe [7] unter NMR-Kontrolle belichtet [8]. Dabei konnte die Reaktion **1a → 3a** bis zu 100% Umsatz geführt werden, während bei **1b → 3b** nach etwa 95% Umsatz abgebrochen wurde [9]. Danach

wurden mehrere solcher Ansätze vereinigt, das Lösungsmittel abgedampft und aufgearbeitet.

2-Acetoxy-7b-methoxy-1-methyl-2a-phenyl-2a,7b-dihydrocyclobuta[b]1-benzothiophen (3a): Der Abdampfrückstand kristallisierte beim Anreiben mit Methanol sofort durch zu farblosen Kristallen. Aus Methanol umkristallisiert Schmp. 104–106 °C. – IR: 1780, 1700 cm^{-1} . – MS: $m/e = 338$ (M^+ , 19%); 296 (100%); 281 (32%).



Ber. C 70,98 H 5,36,
Gef. C 70,93 H 5,39.

2,7b-Dimethoxy-1-methyl-2a-phenyl-2a,7b-dihydrocyclobuta[b]1-benzothiophen (3b): Der Abdampfrückstand wurde mit Dichlormethan über eine kurze Kieselgel-Säule (ca. 20 cm) filtriert. Danach erhielt man beim Anreiben mit Methanol farblose Kristalle. Aus Methanol umkristallisiert Schmp. 119–121 °C. – IR: 1690 cm^{-1} . – MS: $m/e = 310$ (M^+ , 100%); 295 (25%); 278 (15%); 267 (11%); 235 (75%).



Ber. C 73,52 H 5,84,
Gef. C 73,35 H 5,83.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] 23. Mitteilung: H. Hofmann und R. Heidrich, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1145 (1979).
- [2] H. Hofmann und H. Gaube, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1874.
- [3] Die Daten der UV-Absorption von **1a** sind (10^{-4} M, *n*-Heptan): $\lambda_{\text{max}} = 225, 260, 296$ (Sch.) nm ($\epsilon = 13200, 10000, 2900$). Die Daten von **1b** finden man in Lit. [2]. Bei beiden Verbindungen beobachtet man ein langwelliges Auslaufen der UV-Absorption bis etwa 350 nm.
- [4] Bei den am C-2 unsubstituierten 1-Benzothiepienen wurden auch die primären Photoprodukte isoliert und ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht; vgl. Lit. [2]. Man darf erwarten, daß die UV-Spektren durch die zusätzliche Methylgruppe nicht wesentlich verändert werden.

- [5] In Lit. [2] ist irrtümlich für dieses Signal der Wert $\delta = 2,67$ ppm angegeben.
- [6] Vgl. J. A. Riddick und W. B. Bunger, *Organic Solvents*, 3. Aufl., in *Techniques of Chemistry* (A. Weissberger), Bd. II, Interscience, New York 1970.
- [7] TQ 700 der Fa. Original Hanau Quarzlampen GmbH.
- [8] Beschreibung der apparativen Einzelheiten: H. Hofmann und P. Hofmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1597.
- [9] In diesem Fall tritt beim Weiterbelichten eine langsame Zersetzung des Reaktionsprodukts unter primärer Abspaltung von Methanol ein.