

# 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

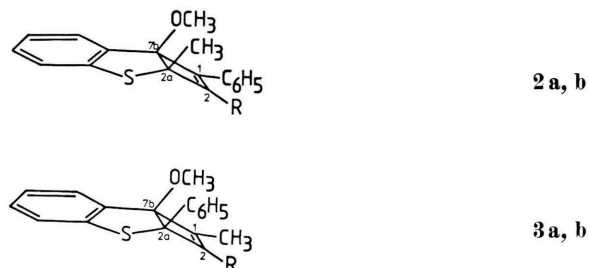
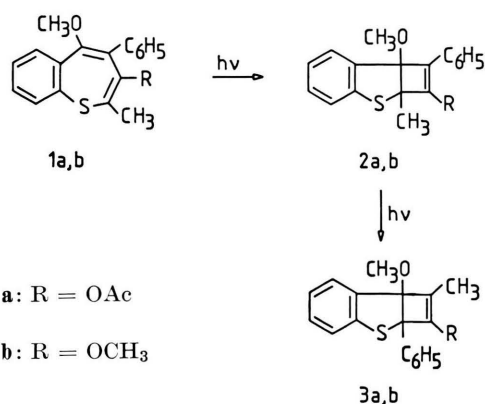
Z. Naturforsch. **37b**, 1344–1345 (1982); eingegangen am 27. April 1982

2-Methyl-4-phenyl-1-benzothiepins, Photorearrangement, Substituted  
1-Methyl-2a-phenyl-2a,7b-dihydrocyclobuta[b]1-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-benzothiepinen 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  $1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 3$  beobachtet, obwohl alle beteiligten Ringsysteme im eingestrahlten Wellenlängenbereich absorbieren [3]. Die Primärprodukte **2** wurden zwar nicht isoliert [4], wohl aber anhand ihrer typischen  $^1\text{H}$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-Daten völlig mit denen der sekundären Photoprodukte der am C-2 unsubstituierten 1-Benzothiepine überein (vgl. dazu Tab. II).



Tab. I.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **2a** und **2b** ( $\delta$ -Werte, CD<sub>3</sub>CN). In Klammern die Vergleichsdaten der analogen primären Photoprodukte der am C-2 unsubstituierten 1-Benzothiepine [2] ( $\delta$ -Werte, CDCl<sub>3</sub>).

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

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hans Hofmann.

Tab. II.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **3a** und **3b** ( $\delta$ -Werte,  $\text{CDCl}_3$ ). In Klammern die Vergleichsdaten der analogen sekundären Photoprodukte der am C-2 unsubstituierten 1-Benzothiepine [2] ( $\delta$ -Werte,  $\text{CDCl}_3$ ).

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

### Experimenteller Teil

IR: Beckman Acculab 1 bzw. 3, KBr.  $^1\text{H}$ -NMR: Jeol C 60 HL, TMS als innerer Standard,  $\delta$ -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  $\text{N}_2$  gesättigt. Zur Chromatographie wurde Silica Woelm 100–200, aktiv, benutzt.

*Allgemeine Vorschrift zur Photoreaktion 1  $\rightarrow$  3:* 0,5 M Lösungen von **1a** bzw. **1b** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bzw.  $\text{CH}_3\text{CN}$  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**  $\rightarrow$  **3a** bis zu 100% Umsatz geführt werden, während bei **1b**  $\rightarrow$  **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 Abdampfückstand kristallisierte beim Anreiben mit Methanol sofort durch zu farblosen Kristallen. Aus Methanol umkristallisiert Schmp. 104–106 °C. – IR: 1780, 1700  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 338$  ( $\text{M}^+$ , 19%); 296 (100%); 281 (32%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$  (338,4)

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 Abdampfückstand 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  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 310$  ( $\text{M}^+$ , 100%); 295 (25%); 278 (15%); 267 (11%); 235 (75%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$  (310,4)

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** findet 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-Benzothiepinen 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.