

Heterocyclische Siebenring-Verbindungen, XXXIV [1]

Eine einfache Synthese von 1-Benzoxepin und 1-Benzothiepin

Heterocyclic Seven-Membered Ring Compounds, XXXIV [1]

A Simple Synthesis of 1-Benzoxepine and 1-Benzothiepine

Hans Hofmann* und Hamid Djafari

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

Herrn Prof. Dr. Otto Dann zum 75. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 220–224 (1989); eingegangen am 19. September 1988

Double-Bond Isomerization, Seven-Membered Ring Ketones, Reduction, Dehydration,
Heterocyclic Seven-Membered Ring Compounds

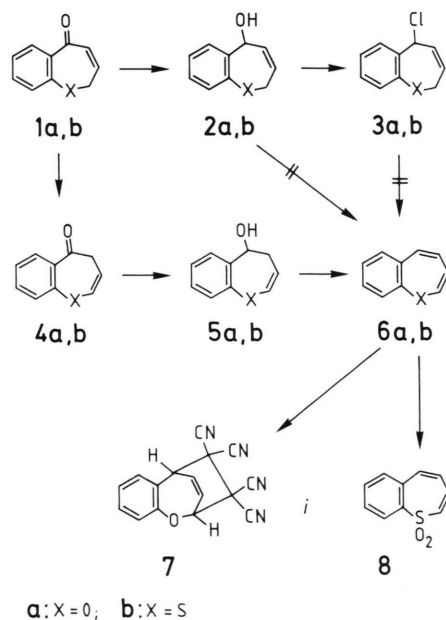
Base induced isomerization of 1-benzoxepin-5(2H)-one (**1a**) yields 1-benzoxepin-5(4H)-one (**4a**) which gives the unsaturated alcohol **5a** on treatment with Ce(III)chloride/sodiumboranate. Subsequent reaction of **5a** with *p*-toluenesulfonylchloride and then, without isolation of the intermediate, with base yields 1-benzoxepine (**6a**). With tetracyanoethylene **6a** forms the corresponding diene-adduct. The same reaction sequence was realized in the analogous sulfur series, yielding 1-benzothiepine (**6b**).

Wegen ihres potentiellen antiaromatischen Charakters, den damit verbundenen Umlagerungsreaktionen und vor allem wegen ihrer außerordentlich unterschiedlichen thermischen Stabilität waren 1-Benzoxepine und 1-Benzothiepine, sowohl mannigfaltig substituierte Derivate als auch die beiden Stammverbindungen **6a** bzw. **6b**, das Ziel zahlreicher synthetischer Bemühungen. Im Nachhinein fällt dabei auf, daß der naheliegendste Syntheseweg für **6a** und **6b** entsprechend der Reaktionsfolge **1a, b** → **2a, b** → **6a, b** des nachstehenden Reaktionsschemas offensichtlich nie verfolgt wurde bzw. erfolgreich verwirklicht werden konnte.

So ist bis heute für die Darstellung von **6a** neben der Valenzisomerisierung von 1,6-Oxido-[10]annulen [2, 3] bzw. von 4,5-Benzo-3-oxatricyclo[4,1,0,0^{2,7}]-hepten [4] nur noch eine äußerst unbefriedigend verlaufende intramolekulare Wittig-Reaktion beschrieben [5]. Eine ähnliche Situation liegt auch beim 1-Benzothiepin (**6b**) vor, für dessen Synthese unseres Wissens neben der sehr problematischen Dehydrohalogenierung von 2-Chlor-2,3-dihydro-1-benzothiepin [6] nur noch die Rh(I)-katalysierte Umlagerung des hochgespannten 4,5-Benzo-3-thiatricyclo[4,1,0,0^{2,7}]-heptens publiziert ist [7, 8].

Im Zuge der Darstellung von 5-Methoxy-1-benzoxepin und des analogen -thiepins [9] haben wir einen

Syntheseweg für die beiden Ketone **1a** (X = O) und **1b** (X = S) ausgearbeitet und berichten nunmehr hier über ihre Verwendung zur Synthese der entsprechenden Stammverbindungen **6a** und **6b**. Allerdings konnten wir weder in der Sauerstoff- noch in der Schwefel-Reihe den direkten Weg **1** → **2** → **6** verwirklichen, wohl aber die leicht modifizierte Synthesefolge **1** → **4** → **5** → **6** (siehe Formelschema).



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Hofmann.

Für die 1-Benzoxepin-Synthese haben wir zunächst das bereits beschriebene **1a** [9] zum Allylalkohol **2a** (X = O) reduziert, dessen Dehydratisierung zu **6a** jedoch nicht gelang. Bei der Umsetzung von **2a** mit Methansulfonylchlorid haben wir z. B. lediglich das Chlorid **3a** erhalten; eine Dehydrohalogenierung gelang jedoch nicht. Bei diesen Versuchen hat sich aber gezeigt, daß man **1a** durch Behandlung mit Kalium-*tert*-butylat mit hoher Ausbeute zum entsprechenden β,γ -ungesättigten Keton **4a** isomerisieren kann, welches auch nach einer MNDO-Rechnung [10] etwas stabiler als das isomere **1a** ist [11]. Die Ce(III)-katalysierte [12] Boranat-Reduktion [13] von **4a** lieferte glatt den Alkohol **5a**. Dessen Dehydratisierung zu 1-Benzoxepin (**6a**) geschah dann durch Umsetzung mit Kaliumhydrid/*p*-Toluolsulfonylchlorid und sofort anschließende Eliminierung durch Behandlung mit Kalium-*tert*-amylat. Das mit hoher Ausbeute als gelbes Öl erhaltene 1-Benzoxepin stimmt in allen spektroskopischen Daten mit den Angaben der eingangs genannten Autoren überein. Als zusätzliche Bestätigung der Struktur von **6a** wurde noch eine homonukleare ^1H -Shift-Korrelation (COSY) [14] und eine ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelation [15] vorgenommen, mit deren Hilfe die im Experimentellen Teil angegebene Zuordnung der NMR-Daten eindeutig abgesichert wird. Weiterhin konnten wir analog zu den Diels-Alder-Reaktionen substituierter 4-Phenyl-1-benzoxepine [16] auch **6a** mit Tetracyanoethylen umsetzen. Die Reaktion verlief erwartungsgemäß sehr langsam [17], lieferte aber glatt das gut kristallisierende [4+2]Cycloaddukt **7**.

Auch bei der 1-Benzothiepin-Synthese haben wir ohne Erfolg zunächst die Reaktionsfolge **1** $\rightarrow$ **2** $\rightarrow$ **3** $\rightarrow$ **6** bearbeitet [18]. Anschließend wurde wiederum auf das entsprechende β,γ -ungesättigte Keton (**4b**) [20] zurückgegriffen, welches ebenfalls stabiler ist als das isomere **1b** [21]. Wie in der Sauerstoff-Reihe konnte **4b** glatt zum Alkohol **5b** reduziert [13] und zum 1-Benzothiepin (**6b**) dehydratisiert werden. Man erhielt so das gewünschte **6b** mit 80% Ausbeute in Form gelber Kristalle vom Schmp. 22 °C; es entsprach in allen Eigenschaften den Literaturdaten [7]. Auch hier haben wir die NMR-Daten durch eine homonukleare ^1H -Shift- (COSY) [14] und eine ^{13}C , ^1H -Shift-Korrelation [15] abgesichert. Oxidation von **6b** mit *m*-Chlorperbenzoesäure führte zu dem wohlkristallisierten 1,1-Dioxid **8**, das in allen Daten mit den Literaturangaben übereinstimmt [7, 22].

Experimenteller Teil

IR: Beckman-Acculab 1 oder 8. ^1H - und ^{13}C -NMR: Jeol JNM-PMX 60, C 60 HL, PFT-100 H, JNM-GX 400 FT, δ -Werte in ppm. – Schmelzpunkte: Metallblock nach Linström, unkorrigiert. – Zur Chromatographie wurde Silica Woelm bzw. ICN 100–200 aktiv benützt. – Die Elementaranalysen wurden von Frau R. Schmidt mit einem C,H,N-Mikroautomat der Fa. Heraeus ermittelt. – MS: Varian MAT CH 4B bzw. 311 A.

5-Hydroxy-2,5-dihydro-1-benzoxepin (**2a**)

In 100 ml einer 0,4 M Lösung von $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Methanol löste man bei R.T. zunächst 6,24 g (39 mmol) **1a** [9] und gab dann innerhalb von 2 bis 3 min portionsweise 1,47 g (39 mmol) Natriumborant hinzu. Nach weiteren 10 min wurde mit Wasser hydrolysiert und das Reaktionsprodukt mit Ether extrahiert. Der i. Vak. erhaltene Abdampfrückstand wurde aus wenig Methanol oder Ether kristallisiert. Man erhielt so 5,1 g (82%) farbloses **2a** vom Schmp. 41–43 °C. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 3,1 (d; OH), 4,54 (m_c ; 2-H), 5,75 (m_c ; 3-H, 4-H und 5-H), 7,22 (m_c ; Aryl-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 68,71, 70,75 (C-2 bzw. C-5). – MS (70 eV): m/z = 162 (54%, M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (162,2)

Ber. C 74,05 H 6,21,

Gef. C 74,26 H 6,23.

5-Chlor-2,5-dihydro-1-benzoxepin (**3a**)

Zu einer mit Eis/Kochsalz gekühlten Lösung von 1,0 g (6 mmol) **2a** in 5 ml trockenem Dichlormethan tropfte man eine Lösung von 0,7 g (6 mmol) Methansulfonsäurechlorid in 15 ml Dichlormethan und rührte den Ansatz noch 15 min. Anschließend tropfte man bei der gleichen Temperatur eine Lösung von 0,85 ml (6 mmol) Triethylamin in 20 ml Dichlormethan hinzu und rührte den Ansatz weitere 3 h unter Feuchtigkeitsausschluß. Danach wurde mit Wasser aufgearbeitet und die organische Phase über Kieselgel filtriert. Man erhielt so 0,72 g (80%) **3a** als blaßgelbes Öl. – IR (Film): 1625 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 4,26 (m_c ; 2-H), 4,83 (m_c ; 5-H), 5,96 (dd, J = 4 und 12 Hz; 3-H), 6,38 (d, J = 12 Hz; 4-H), 7,1 (m_c ; Aryl-H). – MS (70 eV): m/z = 182 und 180 (9 bzw. 29%, M^+), 145 (100%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClO}$ (180,6)

Ber. C 66,49 H 5,02,

Gef. C 66,20 H 5,29.

1-Benzoxepin-5(4H)-on (4a)

Unter N₂ tropfte man eine Lösung von 1,6 g (10 mmol) **1a** [9] in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran zu einer auf –20 °C gekühlten Lösung von 2,0 g (18 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 50 ml Tetrahydrofuran und rührte den Ansatz weitere 30 min bei dieser Temperatur. Danach gab man tropfenweise eine Lösung von 1,76 g (18 mmol) konz. Schwefelsäure in 50 ml Ether hinzu und ließ anschließend den Ansatz langsam (etwa 2 h) auf 0 °C erwärmen. Nach Zusatz von Ether wurde mit wäßriger NaHCO₃- und Kochsalz-Lösung aufgearbeitet und das Rohprodukt im Kugelrohr (13 Pa, 80 °C Badtemp.) destilliert. Man erhielt so 0,96 g (60%) **4a** als hellgelbes Öl. Verwendet man Fluorsulfonsäure an Stelle von Schwefelsäure, so erhöht sich die Ausbeute auf 70%. – IR (Film): 1690, 1660 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,39 (d, *J* = 7 Hz; 4-H), 5,33 (m_c; 3-H), 6,86 (d, *J* = 5 Hz; 2-H), 7,31 (m_c; Aryl-H), 8,02 (m_c; 6-H) [23]. – MS (70 eV): *m/z* = 160 (87%, M⁺), 132 (20%, M⁺–CO), 131 (100%).

C₁₀H₈O₂ (160,2)

Ber. C 74,99 H 5,03,

Gef. C 74,45 H 5,18.

5-Hydroxy-4,5-dihydro-1-benzoxepin (5a)

Es wurde wie bei der Darstellung von **2a** verfahren und aus 1,6 g (10 mmol) **4a** 1,49 g (92%) farbloses **5a** mit Schmp. 37–38,5 °C erhalten. – IR (KBr): 1650 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,48 (okt., *J* = 2 und 6 Hz; 4-H), 2,93 (breit; OH), 4,73 (m_c; 3-H), 5,13 (m_c; 5-H), 6,46 (dt, *J* = 2 und 10 Hz; 2-H), 7,2 (m_c; Aryl-H). – MS (70 eV): *m/z* = 162 (100%, M⁺).

C₁₀H₁₀O₂ (162,2)

Ber. C 74,05 H 6,21,

Gef. C 74,13 H 6,31.

1-Benzoxepin (6a)

Zu einer Suspension von 0,27 g (6,8 mmol) Kaliumhydrid in 100 ml absolutem Ether tropfte man unter N₂ eine Lösung von 1,1 g (6,6 mmol) **5a** in 50 ml Ether, rührte noch 1 h bei R.T. und erwärmte dann kurz (1 bis 2 min) auf 30 °C. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt, tropfenweise mit einer Lösung von 1,2 g (6,9 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 50 ml Ether versetzt und weitere 2 h bei 0 °C gerührt. Danach tropfte man bei der gleichen Temperatur eine Lösung von 0,87 g (6,9 mmol) Kalium-*tert*-amylat in *n*-Hexan hinzu und behielt den Ansatz weitere 3 h unter Rühren bei 0 °C. Danach wurde mit Ether verdünnt, mit

Wasser ausgeschüttelt und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde destilliert (16 mbar, 110 °C Badtemp.). Man erhielt so 0,79 g (81%) **6a** als gelbes Öl. – IR (Film): 1640 cm^{–1}. – ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 5,45 (t, *J* = 6 Hz; 3-H), 6,01 (dd, *J* = 6 und 11 Hz; 4-H), 6,21 (d, *J* = 6 Hz; 2-H), 6,63 (d, *J* = 11 Hz; 5-H), 6,89 (d, *J* = 8 Hz; 6-H oder 9-H), 7,22 (m_c; Aryl-H). – ¹³C-NMR (100,5 MHz; CDCl₃): δ = 115,09 (C-3), 121,01 (C-6), 124,61 (C-7 oder C-8), 126,68 (C-4), 128,97 (C-7 oder C-8), 130,10 (C-9), 131,44 (C-5a), 132,55 (C-5), 146,74 (C-2), 156,11 (C-9a). – MS (70 eV): *m/z* = 144 (100%, M⁺), 117 (45%, M⁺–H, –C₂H₂), 116 (78%, M⁺–CO). – Vgl. dazu die Angaben in Lit. [2–5]. Zur Sicherheit haben wir noch eine Elementaranalyse anfertigen lassen, vgl. dazu die Anmerkung [25].

3,4-Benzo-2-oxabicyclo[3,2,2]nona-3,8-dien-6,6,7,7-tetracarbonitril (7)

Eine Lösung von 0,10 g (0,69 mmol) **6a** und 0,09 g (0,70 mmol) Tetracyanoethylen in 40 ml trockenem Benzol wurde 11 h unter Rückfluß erhitzt und stand danach noch 1 d bei R.T. Danach wurde auf ein Volumen von ca. 10 ml eingeeengt und die Lösung zur Kristallisation 2 d bei +4 °C stehen gelassen. Man erhielt so 0,13 g (69%) praktisch reines **7**. Einmaliges Umkristallisieren aus 5 ml Chloroform lieferte die fast farblose Analysenprobe vom Schmp. 231–232 °C. – ¹H-NMR (400 MHz; [D₆]Aceton): δ = 4,73 (d, *J* = 7,5 Hz; 5-H), 5,93 (d, *J* = 6,7 Hz; 1-H), 6,67 (m_c; 9-H), 6,96 (d, *J* = 8,2 Hz; Aryl-H), 7,07 (t, *J* = 7,5 Hz; 8-H), 7,31 (t, *J* = 8,2 Hz; Aryl-H), 7,4 (m_c; Aryl-H) [24]. – MS (70 eV): *m/z* = 272 (15%, M⁺), 144 (100%, M⁺–C₆N₄), 116 (56%, M⁺–C₆N₄–CO), 115 (41%, M⁺–C₆N₄–CHO).

C₁₆H₈N₄O (272,3)

Ber. C 70,58 H 2,96 N 20,58,

Gef. C 70,55 H 3,14 N 20,43.

5-Hydroxy-2,5-dihydro-1-benzothiepin (2b)

Wie bei **2a** beschrieben, wurden 1,76 g (10 mmol) **1b** [9] mit 25 ml einer 0,4 M Ce(III)-Lösung in Methanol und 0,38 g (10 mmol) Natriumboratan reduziert, aufgearbeitet und kristallisiert. Man erhielt so 1,5 g (85%) farbloses **2b** mit Schmp. 73–74 °C. – IR (KBr): 1630 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,0 (breit; OH), 3,36 (m_c; 2-H), 5,6 (m_c; 3-H und 5-H), 6,2 (m_c; 4-H), 7,33 (m_c; Aryl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31,79 (C-2), 69,25 (C-5). – MS (70 eV): *m/z* = 178 (63%, M⁺).

C₁₀H₁₀OS (178,2)

Ber. C 67,38 H 5,65,

Gef. C 67,65 H 5,71.

5-Chlor-2,5-dihydro-1-benzothiepin (3b)

Die Reaktion wurde wie bei **3a** beschrieben, jedoch bei -10°C durchgeführt und zwar mit 1,87 g (10 mmol) **2b** und 1,22 g (10 mmol) Methansulfonsäurechlorid, jeweils gelöst in 15 ml Dichlormethan. Als Base wurde 1,4 ml (10 mmol) Triethylamin, gelöst in 20 ml Dichlormethan, verwendet. Man erhielt so 1,55 g (79%) **3b** als gelbgrünes Öl. – IR (Film): 1628 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,6$ (m_c ; 2-H und 5-H), 6,05 (m_c ; 3-H), 6,6 (d, $J = 10\text{ Hz}$; 4-H), 7,16 (m_c ; Aryl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 39,44$ (C-2), 46,99 (C-5). – MS (70 eV): $m/z = 198$ und 196 (32 bzw. 90%, M^+), 161 (29%, $M^+ - \text{Cl}$), 160 (92%, $M^+ - \text{HCl}$), 147 (100%, $M^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClS}$ (196,7)

Ber. C 61,07 H 4,61,

Gef. C 60,81 H 4,62.

5-Hydroxy-4,5-dihydro-1-benzothiepin (5b)

Wie bei der Darstellung von **5a** beschrieben, wurden 1,76 g (10 mmol) **4b** [20] mit 25 ml einer 0,4 M Ce(III)-Lösung in Methanol und 0,38 g (10 mmol) Natriumboranat reduziert und aufgearbeitet. Das ölige Rohprodukt wurde aus Ether/*n*-Hexan (1:4) kristallisiert (Kühlschrank). Man erhielt so 1,7 g (95%) farbloses **5b** mit Schmp. $61\text{--}63^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 1620 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,56$ (m_c ; 4-H), 3,35 (d, $J = 5\text{ Hz}$; OH), 5,8 (m_c ; 2-H, 3-H und 5-H), 7,3 (m_c ; Aryl-H). – MS (70 eV): $m/z = 178$ (83%, M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OS}$ (178,2)

Ber. C 67,38 H 5,65,

Gef. C 67,38 H 6,08.

1-Benzothiepin (6b)

Wie bei der Darstellung von **6a** beschrieben, wurden 1,17 g (6,6 mmol) **5b** mit Kaliumhydrid deprotoniert und mit *p*-Toluolsulfonylchlorid umgesetzt (gleiche Mengen); die Umsetzung mit dem Kalium-*tert*-amylat geschah jedoch bei -12°C ! Nach 3 h Re-

aktionszeit bei dieser Temperatur wurde der Ansatz mit 100 ml gekühltem Ether verdünnt, zweimal mit je 100 ml gekühlter Kochsalzlösung gewaschen und die organische Phase bei -20°C über Magnesiumsulfat getrocknet. Ebenfalls bei -20°C wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, das in Form gelber Kristalle ausgefallene **6b** mit wenig gekühltem Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhielt so 0,84 g (80%) praktisch reines **6b** mit Schmp. $20\text{--}22^{\circ}\text{C}$. Umkristallisieren aus Ether/Petrolether lieferte die Analysenprobe mit Schmp. $20,5\text{--}22,5^{\circ}\text{C}$ (Lit. [7]: $23,5\text{--}24,5^{\circ}\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): $\delta = 5,86$ (m_c ; 2-H), 6,40 (m_c ; 3-H und 4-H), 7,06 (d, $J = 12\text{ Hz}$; 5-H), 7,16 (d, $J = 8\text{ Hz}$; 1 Aryl-H), 7,28 (m_c ; 3 Aryl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100,5 MHz; CDCl_3): $\delta = 124,55$ (C-2), 127,94, 128,79, 130,14, 130,58 (C-3 oder C-4), 132,09, 133,45 (C-5a oder C-9a), 133,99 (C-3 oder C-4), 136,94 (C-5), 140,98 (C-5a oder C-9a). – MS (70 eV): $m/z = 161$ (27%, $M^+ + 1$), 160 (40%, M^+), 134 (10%, $M^+ - \text{C}_2\text{H}_2$), 128 (100%, $M^+ - \text{S}$). – Vgl. dazu die Angaben in Lit. [6 und 7]. Zur Sicherheit haben wir noch eine Elementaranalyse anfertigen lassen, vgl. dazu die Anmerkung [25].

1-Benzothiepin-1,1-dioxid (8)

Zu einer Lösung von 70 mg (0,44 mmol) **6b** in 30 ml Dichlormethan gab man bei -25°C eine Lösung von 0,2 g (0,9 mmol) *m*-Chlor-perbenzoesäure (77%) in 20 ml Dichlormethan und rührte den Ansatz 20 h bei der gleichen Temperatur. Dann wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde dreimal aus Ether umkristallisiert, Ausbeute 59 mg (70%) mit Schmp. $138\text{--}139^{\circ}\text{C}$; Schmp. Lit [22]: $140\text{--}141^{\circ}\text{C}$. – MS (70 eV): $m/z = 192$ (27%, M^+), 128 (100%, $M^+ - \text{SO}_2$).

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

- [1] 33. Mitteilung: H. Hofmann und H. Fischer, Chem. Ber. **121**, 2147 (1988).
- [2] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer und W. A. Böll, Angew. Chem. **76**, 785 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 642 (1964).
- [3] F. Sondheimer und A. Shani, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3168 (1964); A. Shani und F. Sondheimer, ibid. **89**, 6310 (1967).
- [4] M. Uyegaki, S. Ito, Y. Sugihara und I. Murata, Tetrahedron Lett. **1976**, 4473.
- [5] E. E. Schweizer, M. S. El-Bakush, K. K. Light und K. Oberle, J. Org. Chem. **33**, 2590 (1968).
- [6] V. J. Traynelis, Y. Yoshikawa, J. C. Sih und L. J. Miller, J. Org. Chem. **38**, 3978 (1973).

- [7] I. Murata, T. Tatsuoka und Y. Sugihara, Angew. Chem. **86**, 161 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 142 (1974).
- [8] Übersicht: I. Murata und K. Nakasuji, Fortschr. Chem. Forsch. **97**, 33 (1981).
- [9] H. Hofmann und H. Djafari, Liebigs Ann. Chem. **1985**, 599.
- [10] M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4907 (1977); M. J. S. Dewar und C. H. Reynolds, J. Comput. Chem. **7**, 140 (1986).
- [11] Es wurden folgende Werte erhalten: ΔH_f von **1a** = $-27,3059\text{ kcal/mol}$; ΔH_f von **4a** = $-30,1783\text{ kcal/mol}$; **4a** ist somit um 12 kJ/mol stabiler als **1a**.
- [12] J. L. Luche, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2226 (1978).

- [13] Führt man die Boranat- oder eine Alanat-Reduktion nach den Standardbedingungen durch, so erhält man nahezu ausschließlich die entsprechenden gesättigten Alkohole.
- [14] W. P. Aue, E. Bartholdi und R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **64**, 2229 (1976); G. Bodenhausen und R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **28**, 471 (1977).
- [15] A. A. Maudsley, L. Müller und R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **28**, 463 (1977); G. Bodenhausen und R. Freeman, *ibid.* **28**, 471 (1977); G. Bodenhausen und R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 320 (1978).
- [16] H. Hofmann und P. Hofmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1571.
- [17] Wir konnten in Lit. [16] zeigen und begründen, daß die Reaktivität von 1-Benzoxepinen gegenüber Tetracyanoethylen mit steigender Donatorsubstitution am Siebenring signifikant ansteigt. Für die Stammsubstanz (**6a**) haben wir daher die geringste Reaktivität erwartet, was nunmehr durch das Experiment bestätigt wird!
- [18] Wir haben in diesem Zusammenhang nicht nachgeprüft, inwieweit das beobachtete Verhalten von **2b** im Zusammenhang steht mit der intermediären Bildung eines Homothiopyryliumions, wie dies von Murata und Mitarb. [19] bei der Protonierung von 2,7-Di-*tert*-butylthiepin beobachtet wurde. Dies gilt auch für das Verhalten von **5b**: Sobald man hier nämlich versucht, das intermediäre Tosylat zu isolieren, erhält man kein 1-Benzothiepin!
- [19] K. Yamamoto, S. Yamazaki, A. Matsukawa und I. Murata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 604.
- [20] H. Hofmann und H. Djafari, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 505.
- [21] Wir haben hier folgende Werte erhalten: ΔH_f von **1b** = +6,07075 kcal/mol; ΔH_f von **4b** = +4,19100 kcal/mol; **4b** ist somit um 7,9 kJ/mol stabiler als **1b**, wobei die Stabilitätsdifferenz erwartungsgemäß etwas kleiner ist als in der Sauerstoff-Reihe.
- [22] V. J. Traynelis und R. F. Love, *J. Org. Chem.* **26**, 2728 (1961).
- [23] Beim isomeren 1-Benzoxepin-5(2H)-on [9] beobachtet man vergleichsweise folgende spektroskopische Daten: IR (Film): 1640, 1615 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4,7 (d, J = 4 Hz; 2-H), 6,4 (d, J = 12 Hz; 4-H), 6,73 (m_c ; 3-H), 7,33 (m_c ; Aryl-H), 7,96 (m_c ; 6-H).
- [24] Bezüglich der Nomenklatur und der Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale siehe Lit. [16]. Alle Signale der H-Atome am heterocyclischen Siebenring enthalten noch eine Fernkopplung von 1,2 Hz.
- [25] Die Elementaranalyse unseres 1-Benzoxepins (**6a**) ergab folgende Werte:
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ (144,2)
 Ber. C 83,31 H 5,59,
 Gef. C 83,18 H 5,77.
 Die Elementaranalyse unseres 1-Benzothiepins (**6b**) ergab folgende Werte:
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}$ (160,2)
 Ber. C 74,96 H 5,03,
 Gef. C 74,62 H 5,08.