

Photochemical experiments. The reactions were carried out under nitrogen using a HPK 125W mercury lamp (*Philips*) and a G. W. V. glass filter (transmission limit: 370 nm). In the runs monitored by NMR, the reactions were carried out in NMR. tubes (100 mg/0.5 ml). For preparative runs a standard irradiation set-up was used (1 g/100 ml). After about 8 h no starting material was left. For the isolation of **6** and **7** (mixture) the residue from **1a** of such a preparative run was chromatographed on a preparative thin-layer plate (silicagel, benzene/ethyl acetate 4:1). As both **6** and **7** slowly decompose in solution the ratios of isolated **6/7** from C₆H₆ or *t*-BuOH were not fully reproducible, varying between 1:2 and 1:1 (yield: 10–25%).

REFERENCES

- [1] *K. Schaffner*, *Advanc. Photochem.* **4**, 81 (1966).
 [2] *P. J. Kropp*, in 'Organic Photochemistry' part 1 (O. Chapman editor) chapter 1, Marce Dekker Inc., New York 1967.
 [3] *D. I. Schuster*, *Pure and Appl. Chemistry*, **41**, 601 (1975).
 [4] *D. I. Schuster & K. V. Prabhu*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 3511 (1974).
 [5] *D. I. Schuster, G. C. Barile & K. Liu*, *J. Amer. chem. Soc.* **97**, 4441 (1975).
 [6] *D. G. Hewitt & R. F. Taylor*, *Chem. Commun.* **1972**, 493.
 [7] *A. Nilsson, A. Ronlan & V. Parker*, *Tetrahedron Letters* **1975**, 1107.
 [8] *P. Margaretha & P. Tissot*, *Helv.* **58**, 933 (1975).
 [9] *J. Heller, A. Dreiding, B. R. O'Connor, H. E. Simmons, G. L. Buchanan, R. A. Raphael & R. Taylor* *Helv.* **56**, 272 (1973).
 [10] *G. L. Buchanan, R. A. Raphael & R. Taylor*, *J. chem. Soc. Perkin I* **1973**, 373.
 [11] *J. S. Swenton, E. Sauerborn, R. Srinivasan & F. I. Sonntag*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 2990 (1968).
 [12] *H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, J. J. McCullough & G. A. Zimmerman*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6589 (1967).
 [13] *C. H. DePuy, C. E. Lyons & L. B. Rodewald*, *J. Chem. & Eng. Data* **11**, 102 (1966).
 [14] *T. Matsuura*, *Bull. Soc. chem. Japan* **37**, 564 (1964).
 [15] *E. R. Altwicker & C. D. Cook*, *J. Org. chemistry* **29**, 3087 (1964).
 [16] *G. Bozzato, H. P. Thronsen, K. Schaffner & O. Jeger*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2073 (1964).

70. 3-Alkyl-1-benzoxepin-5-on-Derivate und 2-Alkyl-1,4-naphthochinone aus 2-Acylaryl-propargyläthern

von **Martha Jackson-Müllly**¹⁾, **Janos Zsindely** und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

Herrn Prof. H. H. Inhoffen, Braunschweig, zum 70. Geburtstag gewidmet

(29. XII. 75)

3-Alkyl-1-benzoxepin-5-one derivatives and 2-alkyl-1,4-naphthoquinones from 2-acylaryl propargyl ethers. – *Summary.* It was found that 3-alkyl-1-benzoxepin-5(2*H*)-ones of type B can be synthesized by treating 2-acylaryl propargyl ethers of type A with sodium methylsulfinyl methide (NaMSM, dimesyl sodium) (*Scheme 13*). Oxepinone derivatives of type B undergo ring contraction with base (also NaMSM) to yield the quinol derivatives C which, oxidize (during work-up), if R² = H, to the 1,4-naphthoquinones D (*Scheme 13*).

The propargyl ethers used are listed in *Scheme 1*. The naphthalene derivatives **1** and **3** give oxepinones (*E-9* and a mixture of **14/15** respectively), whereas the expected oxepinone from **2** is transformed directly into the quinone **11** (*Scheme 2, 3 and 5*). Isomerizations of 2-acetylphenyl

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von *M. Müllly*, Universität Zürich 1975.

propargyl ethers (**4**, **5** and **6**) (*Schemes 6*, *7* and *8*) are less successful because of side reactions. If however the acetyl group is replaced by a propionyl or substituted propionyl group (as in ethers **7** and **8**) oxepinones are obtained again in good yield (*Scheme 9*).

The mechanistic pathway for the transformation of naphthyl propargyl ethers (and phenyl derivatives) under influence of NaMSM is shown in *Scheme 10*. The base-catalysed conversion of 4-phenyl-1-benzoxepin-5(2*H*)-one, benzo[*f*]furo[2,3-*c*](10*H*)-oxepin-4-ones and 3-methoxy-6,11-dihydro-dibenzo[*b,e*]oxepin-11-one into the corresponding quinones has been reported [13] [20] [21].

The conversion of 2-acylaryl propargyl ethers *via* the isolable benzoxepin-5-one derivatives or directly into the specifically substituted 1,4-naphthoquinone derivatives is of synthetic interest.

1. Einleitung. – Die bisher bekannten Methoden zur Synthese von 1-Benzoxepin-5-on-Derivaten lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Ringschluss geeignet substituierter Benzolderivate wie Phenoxybuttersäuren [1] und 2-Acetylphenoxyessigsäuren [2] sowie Ringerweiterungsreaktionen ausgehend von 1-Chroman-4-on-Derivaten [3] oder 3-Pyrrolidino-benzofuran [4].

Im folgenden wird eine neue Synthese von 3-alkylierten 1-Benzoxepin-5-on-Abkömmlingen ausgehend von 2-Acylyl-propargyläthern beschrieben. Ferner wird über die Umwandlung von 1-Benzoxepin-5-onen in 2-Alkyl-naphthalin-1,4-dione (2-Alkyl-1,4-naphthochinone) berichtet.

2. Synthese der 2-Acylyl-propargyläther. – Die verwendeten Äther sind in *Schema 1* dargestellt; sie wurden durch Umsatz der entsprechenden 2-Acylphenole bzw. 1-Acetyl-2-naphthol mit Propargylbromid, But-2-in-3-yl-*p*-toluolsulfonat oder 1-Methylpropargyl-*p*-toluolsulfonat in siedendem Aceton in Gegenwart von Kaliumcarbonat hergestellt. Die Ausbeuten betragen 60–80%. Die durchwegs kristallinen Äther wurden durch Analysen und Spektren charakterisiert (vgl. exper. Teil).

Schema 1

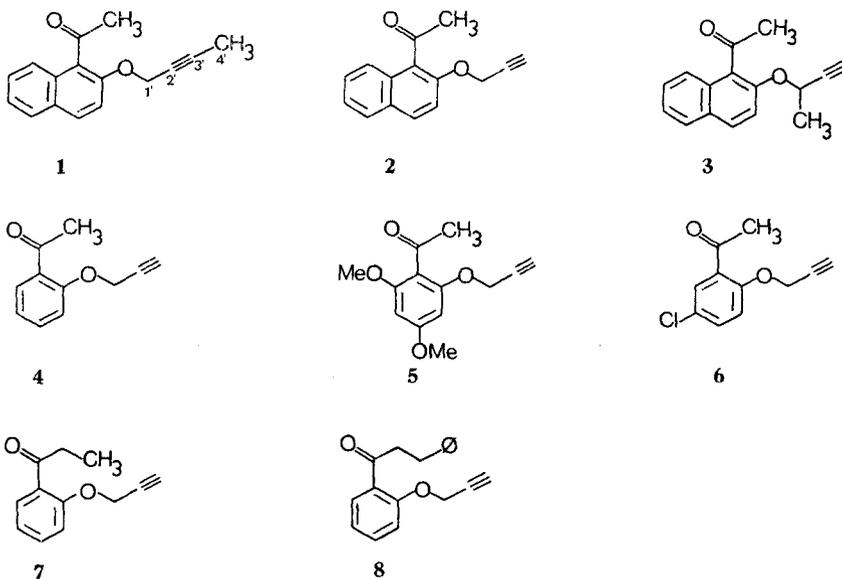
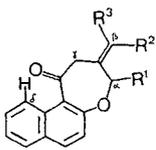
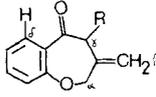


Tabelle 1. Wichtige NMR.-Signale^{a)} der 2,3-Dihydro-naphth[2,1-b]oxepin-1(4H)-one E-9, Z-9 und

| |  | H(δ) | H(β) | H(α) | H(γ) | CH ₃ (β) |
|------------|--|--|---|---|---|---|
| E-9 | R ¹ = R ² = H R ³ = CH ₃ | 8,61; <i>d</i> × <i>m</i> 8,57 ^{b)} 8,89 ^{c)} <i>J</i> (<i>d</i>) = 8,5 | 5,58; <i>q</i> × <i>qi</i> 5,49 ^{b)} 4,33 ^{e)} <i>J</i> (<i>q</i>) = 7 <i>J</i> (<i>qi</i>) = 1,5 | 4,70; <i>qi</i> 4,59 ^{b)} 4,33 ^{e)} <i>J</i> = 1,5 | 3,70; <i>qi</i> 3,57 ^{b)} 3,43 ^{e)} <i>J</i> = 1 | 1,66; <i>d</i> × 1,64 ^{b)} 1,27 ^{e)} <i>J</i> (<i>d</i>) = ? <i>J</i> (<i>qi</i>) = |
| Z-9 | R ¹ = R ³ = H R ² = CH ₃ | 8,81 ^{b)} ; <i>br. d</i> 9,15 ^{e)} <i>J</i> (<i>d</i>) = 9 | 5,49 ^{b)} ; <i>m</i> 5,10 ^{e)} | 4,72 ^{b)} ; <i>br. s</i> 4,43 ^{e)} | 3,57 ^{b)} ; <i>br. s</i> 3,43 ^{e)} | 1,55 ^{b)} ; <i>a</i> 1,17 ^{e)} |
| 14 | R ² = R ³ = H R ¹ = CH ₃ | 8,73; <i>d</i> mit FS <i>J</i> (<i>d</i>) = 9 | 5,03 } 4,87 } je <i>br. s</i> | 4,67; <i>br. q</i> <i>J</i> = 6 | 3,76 ^{d)} } 3,42 } je <i>AB-d</i> <i>J</i> (<i>gem</i>) = 16 | 1,57 ^{e)} ; <i>b</i> <i>J</i> = 6 |

3,4-Dihydro-1-benzoxepin-5(2H)-one **18**, **31** und **34**

| |  | H(δ) | H(β) | H(α) | H(γ) | andere |
|-----------|--|---|-------------------------------------|---|---------------------------------------|--|
| 18 | R = H | 7,77; <i>d</i> mit FS <i>J</i> = 9 | 5,00 } 4,87 } je <i>s</i> mit FS | 4,61; <i>s</i> mit FS | 3,57; <i>s</i> mit FS | – |
| 31 | R = CH ₃ | 7,79; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (<i>d</i>) = 8 <i>J</i> (<i>d</i>) = 2 | 4,96; <i>s</i> mit FS | 4,81 } 4,55 } je <i>AB-d</i> <i>J</i> (<i>gem</i>) = 13 | 3,79; <i>q</i> mit FS <i>J</i> = 7 | CH ₃ (γ) 1,36; <i>d</i> <i>J</i> = 7 |
| 34 | R = CH ₂ C ₆ H ₅ | 7,77; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (<i>d</i>) = 7 <i>J</i> (<i>d</i>) = 2 | 4,96; <i>s</i> mit FS | 4,72 } 4,52 } je <i>AB-d</i> <i>J</i> (<i>gem</i>) = 15 | 4,00; <i>br. t</i> <i>J</i> = 7 | CH ₂ (γ) 3,39; <i>AB</i> . <i>J</i> (<i>gem</i>) = <i>J</i> (<i>d</i>) = 7 2,99; <i>AB</i> . <i>J</i> (<i>gem</i>) = <i>J</i> (<i>d</i>) = 8 |

^{a)} NMR.-Spektren bei 100 oder 60 MHz in Tetrachlorkohlenstoff, chemische Verschiebungen (δ in ppm) zu TMS als internem Standard = 0, *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *qi* = Quintett, *m* = Multiplett, FS = Feinstruktur, *br.* = breit, Kopplungskonstanten in Hz.

^{b)} Spektrum des Gemisches E/Z-9.

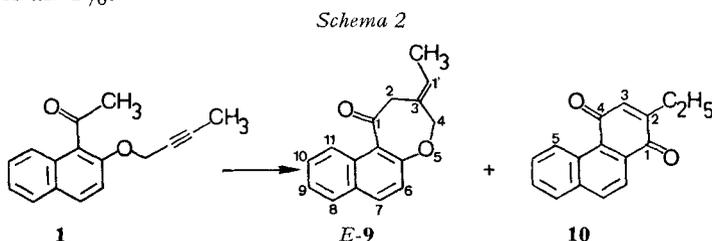
^{c)} Spektrum des Gemisches E/Z-9 in C₆D₆.

^{d)} Verbreitert.

^{e)} CH₃ an C(4) (α).

3. Umsetzung der 2-Acyaryl-propargyläther mit Natrium-methylsulfinylmethid in Dimethylsulfoxid. – In der Regel wurden die Äther durch Zugabe zu einer 3×10^{-3} M Lösung von Natrium-methylsulfinylmethid (NaMSM) in Dimethylsulfoxid (DMSO) unter Argon bei Raumtemperatur umgesetzt. Das molare Verhältnis von Reagens und Äther war stets 1. Das dunkel gefärbte Gemisch hielt man je nach dem eingesetzten Äther 5 Min. bis 3 Std. bei Raumtemperatur. Anschließend wurde auf Eis gegossen und mit Pentan ausgeschüttelt. Die Reinigung der Produkte erfolgte durch präp. Schichtchromatographie und Hochvakuumdestillation bzw. Umkristallisation.

3.1. (1-Acetylnaphth-2-yl)-but-2'-inyläther (**1**) gab nach 1,5–2stdg. Reaktionsdauer 48–52% (3(1')-*E*)-Äthyliden-2,3-dihydro-naphth[2,1-*b*]oxepin-1(4*H*)-on (*E*-**9**) neben ca. 20% 1-Acetyl-2-naphthol und 2% 2-Äthyl-phenanthren-1,4-dion (**10**) (Schema 2). Der Anteil an *Z*-**9** (vgl. nachstehend) betrug aufgrund der gas-chromatographischen Analyse weniger als 1%.

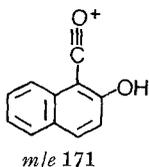


Die Konstitution von *E*-**9** folgt vor allem aus dem NMR.-Spektrum (Tab.1). Die wichtigen Signale und ihre Beziehungen sind in dieser Tabelle aufgeführt. Die *E*-Konfiguration der C(3)–C(1')-Doppelbindung ergibt sich durch ein NOE-Experiment: Einstrahlung in die Absorption der Methylenprotonen an C(4) (bzw. α) führt zu einer Intensitätssteigerung (8%) des Signals des vinylichen Protons an C(1') (bzw. R^3). Von Interesse ist die Resonanzstelle von H an C(11) (bzw. δ) (d mit Feinaufspaltung, $J = 8,5$ Hz) bei 8,61 ppm. Im Spektrum des Äthers **1** lässt sich die Resonanzstelle des entsprechenden *peri*-H an C(8) nicht genau festlegen; sie muss zwischen 7,6 und 7,8 ppm liegen²⁾. Auf der anderen Seite absorbiert das *peri*-H in den planaren Chinonen **10** und **11** sowie im Chinol **16** (Schemata 2, 3 und 5, Tab.2) zwischen 9,55 und 9,58 ppm. Die Resonanzstelle des *peri*-ständigen H in *E*-**9** liegt etwa in der Mitte zwischen diesen Werten. Der siebengliedrige Oxepinon-Ring muss im Hinblick auf die Äquivalenz der Methylenprotonen an C(2) und C(4) sehr flexibel sein, was bewirkt, dass die Ketogruppe im Mittel immer noch einen deutlichen Entschirmungseffekt auf das *peri*-H ausübt und in gewisser Konjugation mit dem Naphthalinsystem steht. Dies zeigt sich auch in der infraroten $\nu(\text{CO})$ -Frequenz, die mit 1680 cm^{-1} um 20 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist als die des Ausgangsäthers **1**. 2,3-Dihydro-1*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran-1-one zeigen im IR.-Spektrum (CCl_4) die CO-Bande bei 1670 [6] bis 1675 cm^{-1} [7]³⁾; das *peri*-ständige H an C(10) absorbiert im NMR.-Spek-

²⁾ Im NMR.-Spektrum von β -Chlorallyl-(1-isopropenyl-naphth-2-yl)-äther, in dem die Isopropenylgruppe praktisch vollständig aus dem Ring herausgedreht ist (UV.-Evidenz), absorbiert das *peri*-H bei 7,78 ppm [5].

³⁾ Vgl. $\nu(\text{CO})$ von Acetophenon = 1694 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$ von 2,4,6-Trimethylacetophenon = 1708 cm^{-1} [8].

trum bei 9,3 ppm (d_6 -DMSO) [9]. Das UV.-Spektrum von *E*-**9** ist durch eine breite mit Schultern versehene Bande bei 306 nm gekennzeichnet; es unterscheidet sich deutlich von dem des Äthers **1** und dem des 2,3-Dihydro-1*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran-1-ons [7], was auf eine Mittelstellung des Oxepinons *E*-**9** zwischen dem offenen und dem cyclischen Äther hinweist (vgl. exper. Teil). Im Massenspektrum von *E*-**9** ist neben dem Molekularionenpek m/e 238 (100%) vor allem das Fragmentation m/e 171 (80%) wichtig, dem die nachstehende Formel zugeordnet werden kann. Dasselbe Fragmentation ($C_{11}H_7O_2$) tritt auch intensiv im Massenspektrum des Äthers **1** auf.



E-**9** liess sich bei Raumtemperatur durch Isomerisierung im Zweiphasensystem Pentan/wässrige Natronlauge mit Benzyltriäthylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator in das Gleichgewichtsgemisch von 85% *E*- und 15% *Z*-**9** überführen ($\Delta G_{25^\circ} = -1$ kcal/mol).

Das NMR.-Spektrum des Gemisches *E/Z*-**9** in C_6D_6 ist in Tab. 1 angegeben. Man erkennt, dass H(δ) im *Z*-Isomeren um 0,26 ppm bei tieferem Feld absorbiert als in *E*-**9**. Die Methylgruppe an C(β) absorbiert im *Z*-Isomeren um 0,1 ppm bei höherem Feld als im *E*-Isomeren. Das Konformerengleichgewicht von *E*- und *Z*-**9** ist demnach etwas verschieden.

E-**9** konnte durch Behandlung mit NaMSM in 85proz. Ausbeute in 2-Äthylphenanthren-1,4-dion (**10**) übergeführt werden. Dessen Konstitution ergibt sich aus dem Vergleich seiner spektroskopischen Daten (UV., IR.) mit denjenigen der Methyl-

Tabelle 2. Wichtige NMR.-Signale^{a)} der 2-Alkyl-phenanthren-1,4-dione **11** und **10** und von 4-Hydroxy-3,4-dimethyl-phenanthren-1(4H)-on (**16**)

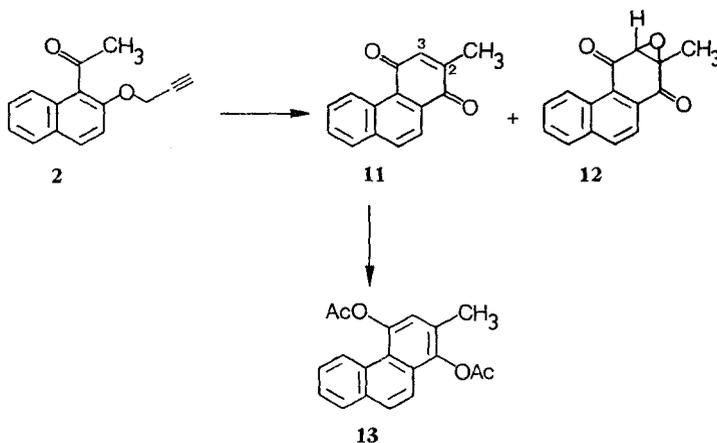
| | H(δ) | H(γ) | CH ₂ R(β) | andere |
|-----------------------------------|---|----------------------------------|---|---|
| 11 R = H | 9,55; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (<i>d</i>) = 9 <i>J</i> (<i>d</i>) = 3 | 6,78; <i>q</i> <i>J</i> = 2 | 2,17; <i>d</i> <i>J</i> = 2 | - |
| 10 R = CH ₃ | 9,58; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (<i>d</i>) = 8 <i>J</i> (<i>d</i>) = 2 | 6,74; <i>t</i> <i>J</i> = 2 | 2,63; <i>d</i> × <i>q</i> <i>J</i> (<i>d</i>) = 2 <i>J</i> (<i>q</i>) = 7 | CH ₃ CH ₂ (β) 1,25; <i>t</i> <i>J</i> = 7 |
| 16 | 9,56; br. <i>d</i> <i>J</i> = 9 | 5,89; <i>q</i> <i>J</i> = 1,5 | 2,04; <i>d</i> <i>J</i> = 1,5 | CH ₃ an C(1) 1,56; <i>s</i> |

^{a)} Vgl. Tab. 1 Fussnote a).

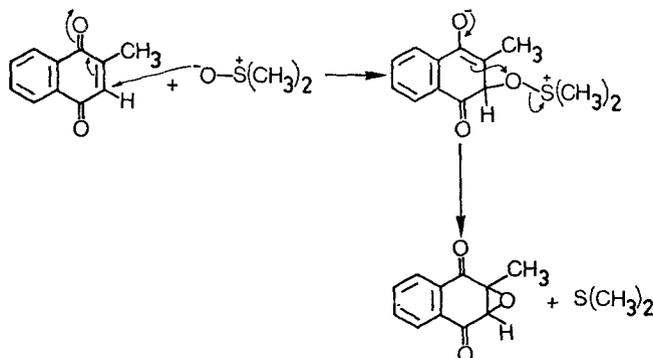
verbindung **11** (siehe 3.2.). Das NMR.-Spektrum von **10** ist in Tab.2 angegeben. Im Massenspektrum ist der M^+ -Pik Basispik⁴). **10** konnte auch im «Eintopfverfahren» direkt aus dem Äther **1** nach ca. 2,5 Std. in 49,5proz. Ausbeute erhalten werden; *E*-**9** wurde als Zwischenprodukt durch Dünnschicht- und Gas-Chromatographie (DC./GC.) nachgewiesen.

3.2. (*1*-Acetylnaphth-2-yl)-propargyläther (**2**) gab nach einer Reaktionsdauer von ca. 7 Min. mit NaMSM in 75proz. Ausbeute das bekannte [11] *2*-Methyl-phenanthren-1,4-dion (**11**) (Schema 3). Dieses Produkt wurde von uns bereits früher beschrieben [12]. Zum Vergleich ist das NMR.-Spektrum von **11** in Tab.2 aufgeführt. Zwischenprodukte wurden bei der Überführung von **2** in **11** nicht gefunden. Als Nebenprodukt (2–4%) trat das Epoxid von **11**, nämlich die Verbindung **12** auf (Schema 3). Für dieses Produkt sind im IR.-Spektrum die Epoxid-Banden, die Lage der Ketonbande bei 1690 cm^{-1} sowie im NMR.-Spektrum (Tab.4) das Signal des Epoxidprotons bei 3,98 ppm charakteristisch; die langwellige UV.-Absorption des Chinons fehlt (vgl. exper. Teil).

Schema 3



Schema 4



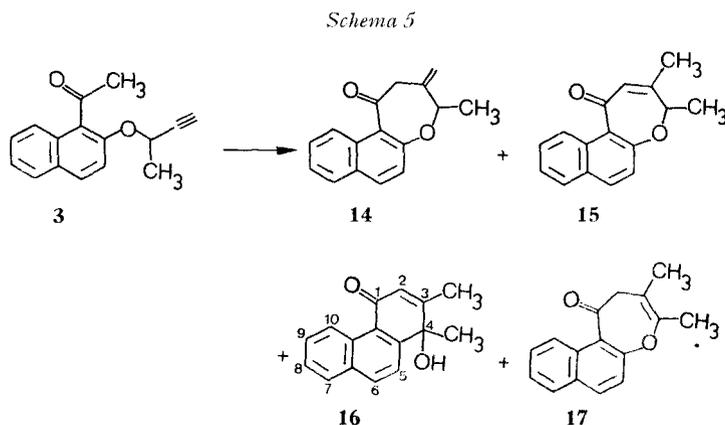
4) Dieses Chinon sowie die andern in dieser Arbeit beschriebenen zeigen keinen (M^+ + 2)-Pik [10].

Da die Reaktion mit NaMSM unter Argonatmosphäre ausgeführt wurde, ist es wahrscheinlich, dass – wenigstens teilweise – das Epoxid auf dem in *Schema 4* gezeigten Weg entstanden ist. Bei einem Kontrollversuch mit 2-Methyl-1,4-naphthochinon (**21**) wurde unter Umlagerungsbedingungen ebenfalls die Bildung des entsprechenden Epoxids (in 20proz. Ausbeute) beobachtet (vgl. 3.4. und exper. Teil)⁵.

3.3. (1-Acetylnaphth-2-yl)-2'-but-3'-inyl-äther (**3**) gab nach Umsetzungsdauern von 7–130 Min. mit NaMSM ein Gemisch von 4-Methyl-3-methyliden-2,3-dihydro-naphth[2,1-b]oxepin-1-on (**14**), 3,4-Dimethyl-naphth[2,1-b]oxepin-1(4H)-on (**15**), 3,4-Dimethyl-4-hydroxy-phenanthren-1(4H)-on (**16**) und 3,4-Dimethyl-naphth[2,1-b]oxepin-1(2H)-on (**17**) in einer Gesamtausbeute von ca. 80% (*Schema 5*). Die Anteile der einzelnen Produkte variierten stark von Versuch zu Versuch (vgl. exper. Teil).

4-Methyl-3-methyliden-2,3-dihydro-naphth[2,1-b]oxepin-1-on (**14**) zeigt sehr ähnliche UV-, IR- und Massenspektren wie *E-9*. Die Tendenz der Methylgruppe an C(4) (α), eine pseudoäquatoriale Lage einzunehmen, erhöht die Koplanarität der CO-Gruppe zum Naphthalinsystem: im Vergleich zu *E-9* absorbiert H an C(11) (δ) von **14** um 0,12 ppm bei tieferem Feld (vgl. Tab.1).

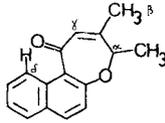
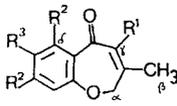
3,4-Dimethyl-naphth[2,1-b]oxepin-1(4H)-on (**15**) wurde als gelbliches Öl erhalten. Sein UV.-Spektrum ist im Charakter sehr ähnlich demjenigen von **14**, nur sind die Extremwerte nach längeren Wellen verschoben, was auf eine konjugierte Lage der C, C-Doppelbindung hinweist. Die Carbonylgruppe absorbiert im Vergleich zur Keton-



gruppe in **14** um 25 cm^{-1} bei kleineren Wellenzahlen; diese Absorption sowie diejenige der Doppelbindung stimmen gut mit den entsprechenden IR.-Absorptionen von 4-Phenyl-1-benzoxepin-5(2H)-on überein [13] (vgl. exper. Teil). Im Massenspektrum von **15** – im Gegensatz zum Verhalten von **14** – gibt das Molekularion den Basispeak; dies gilt auch für die analogen, in dieser Arbeit beschriebenen 1-Benzoxepin-5(2H)-one. Wie man auch aus Molekularmodellen erkennt, ist der Oxepinon-Ring flexibel (im NMR.-Spektrum (vgl. Tab.3): s für H_2 an C(4) (α) in den zu **15** analogen 1-Benzoxepin-5(2H)-onen); die Carbonylgruppe steht im Vergleich zu **14** mehr aus der

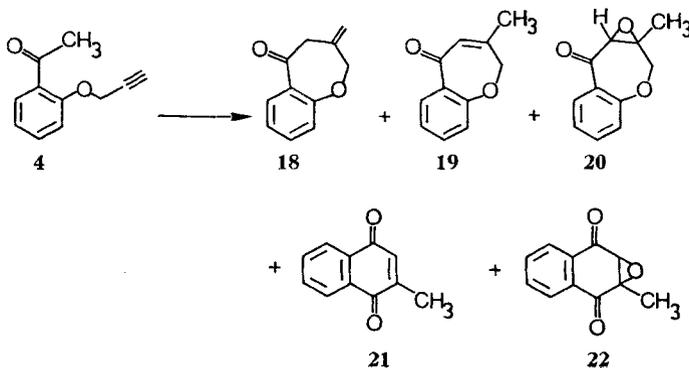
⁵) Epoxidierungen mit DMSO scheinen in der Literatur noch nicht beschrieben worden zu sein; sie sollen noch näher untersucht werden.

Tabelle 3. Wichtige NMR.-Signale^{a)} von 3,4-Dimethyl-naphth[2,1-b]oxepin-1(4H)-on (15) und der 3-Methyl-1-benzoxepin-5(2H)-one 19, 23, 27, 32 und 35

| | H(δ) | H(γ) | H(α) | CH ₃ (β) | andere |
|---|---|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--|
|  15 | 8,39; br. <i>d</i> <i>J</i> = 9 | 6,12; <i>q</i> <i>J</i> = 2 | 4,70; br. <i>q</i> <i>J</i> = 7 | 1,92; <i>d</i> <i>J</i> = 2 | CH ₃ (α) 1,41; <i>d</i> <i>J</i> = 7 |
|  19 R ¹ = R ² = R ³ = H | 7,86; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (<i>d</i>) = 8 <i>J</i> (<i>d</i>) = 2 | 6,17; br. <i>s</i> | 4,54; <i>s</i> | 2,00; br. <i>s</i> | - |
| 23 R ¹ = R ³ = H R ² = OCH ₃ | - | 5,93; <i>q</i> <i>J</i> = 2 | 4,43; <i>s</i> | 1,84; br. <i>s</i> | OCH ₃ 3,74; <i>s</i> |
| 27 R ¹ = R ² = H R ³ = Cl | 7,92; <i>d</i> <i>J</i> = 3 | 6,30; br. <i>s</i> | 4,62; <i>s</i> | 2,06; br. <i>s</i> | - |
| 32 R ² = R ³ = H R ¹ = CH ₃ | 7,85; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (<i>d</i>) = 9 <i>J</i> (<i>d</i>) = 2 | - | 4,53; <i>s</i> | 2,00; <i>s</i> | CH ₃ (γ) 1,87; <i>s</i> |
| 35 R ² = R ³ = H R ¹ = CH ₂ ∅ | 7,88; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (<i>d</i>) = 8 <i>J</i> (<i>d</i>) = 2 | - | 4,58; <i>s</i> | 2,04; <i>s</i> | CH ₂ (γ) 3,76; <i>s</i> |

^{a)} Vgl. Tab. 1, Fussnote ^{a)}.

Schema 6



Ebene des aromatischen Ringes heraus. Als Folge davon absorbiert das *peri*-ständige H an C(11) (δ) bei relativ hohem Feld ($\Delta(\delta(\mathbf{14}) - \delta(\mathbf{15})) = 0,34$ ppm).

4-Hydroxy-3,4-dimethyl-phenanthren-1(4*H*)-on (**16**) besitzt ein ähnliches UV.-Spektrum wie **15**, nur ist die längerwellige Absorption etwas ausgeprägter. Die $\nu(\text{CO})$ - und die $\nu(\text{CC})$ -Frequenzen im IR.-Spektrum liegen ähnlich wie diejenigen von **15**. Das NMR.-Spektrum ist mit der Struktur in Einklang (vgl. Tab.2). Erwartungsgemäss ist im Massenspektrum der ($M^+ - \text{CH}_3$)-Pik der intensivste.

3,4-Dimethyl-naphth[2,1-*b*]oxepin-1(2*H*)-on (**17**) zeigt ähnliche UV.-Absorptionen wie 2,3-Dihydro-1*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran-1-on [7] sowie im IR.-Spektrum eine Ketobande bei 1690 cm^{-1} ; die Carbonylgruppe von **14** absorbiert praktisch im gleichen Bereich. Aus Molekularmodellen erkennt man, dass die Molekel in einer umklappbaren (im NMR.-Spektrum *s* für H_2 an C(2) (vgl. exper. Teil)), dachartigen Konformation («First» = Verbindungsachse O(5)–C(2)) vorliegt, die die Carbonylgruppe in praktisch planare Einstellung zum aromatischen System bringt. Entsprechend gross ist die chemische Verschiebung für H an C(11); im übrigen bestätigt das NMR.-Spektrum die vorgeschlagene Struktur (vgl. exper. Teil).

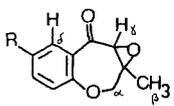
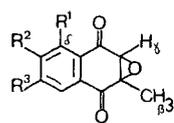
3.4. 2-Acetylphenyl-propargyläther (**4**) gab nach einer Reaktionsdauer von ca. 10 Min. 10–15% 3-Methyliden-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-on (**18**) und 30–35% eines Gemisches aus 3-Methyl-1-benzoxepin-5(2*H*)-on (**19**) und dessen Epoxid 3-Methyl-3,4-epoxy-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-on (**20**) im Verhältnis 85:15. Aus einem weiteren Ansatz wurden nach ca. 15 Min. Reaktionsdauer bereits Folgeprodukte von **19**, nämlich ca. 3% 2-Methyl-1,4-naphthochinon (**21**) und ca. 35% von dessen Epoxid (**22**) isoliert (Schemata 6 und 4, vgl. 3.2.).

Die Konstitution der empfindlichen Substanz **18** ergibt sich durch Vergleich ihres NMR.-Spektrums mit denjenigen der bereits bekannten methylsubstituierten Naphthoxepinone *E*-**9** und **14** (vgl. Tab.1). An die Stelle des *peri*-H an C(11) (δ) in der Naphthylreihe tritt in den Benzoxepin-5-onen das Proton an C(6) (δ), das durch den Einfluss der C(5)-Ketogruppe eine weniger ausgeprägte, aber dennoch deutliche Verschiebung nach tieferem Feld erfährt (vgl. Tab.1).

3-Methyl-1-benzoxepin-5(2*H*)-on (**19**) konnte durch präp. GC. unter grossen Verlusten in einer Reinheit von 98,5% erhalten werden. Seine Konstitution lässt sich vor allem aus dem NMR.-Spektrum (vgl. Tab.3) ableiten; die Stelle des *ortho*-Protons an C(6) (δ) bei 7,86 ppm stimmt gut mit derjenigen (8,05–7,85 ppm) des entsprechenden Protons in 4-Phenyl-1-benzoxepin-5(2*H*)-on [13] überein. Die IR.-Banden bei 1665 und 1640 cm^{-1} sind ebenfalls mit den in der Literatur angegebenen Werten in Einklang [13].

3-Methyl-3,4-epoxy-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-on (**20**) konnte nicht von **19** abgetrennt werden. Für die angenommene Struktur spricht neben dem M^+ -Pik bei *m/e* 190 im Massenspektrum vor allem der Vergleich des NMR.-Spektrums (vgl. Tab.4) mit demjenigen von **19**: das Signal des *ortho*-Protons an C(6) bei 7,68 ppm ist um 0,18 ppm nach höherem Feld verschoben, was auf eine gestörte Koplanarität zwischen der Carbonylgruppe und dem Benzolsystem hinweist. Die beiden Singulette bei 3,44 (1H) und 1,53 (3H) ppm können dem Epoxid-Proton an C(4) und der Methylgruppe an C(2) zugeordnet werden; entsprechende Signale treten im NMR.-Spektrum von **12** (vgl. 3.2. und Tab.4) auf.

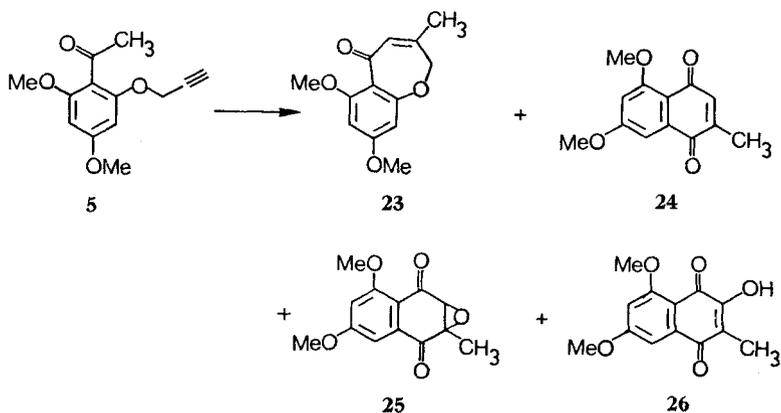
Tabelle 4. Wichtige NMR.-Signale^{a)} der Epoxy-Verbindungen **20**, **28**, **12**, **22**, **25** und **30**

| | H(δ) | H(γ) | H(α) | CH ₃ (β) |
|---|--|---------------|---------------|-----------------------------|
|  | | | | |
| 20 R = H | 7,68; $d \times d$ $J(d) = 8$ $J(d) = 2$ | 3,44; s | 4,26; s | 1,53; s |
| 28 R = Cl | 7,75; d $J = 3$ | 3,65; s | 4,35; s | 1,56; s |
|  | | | | |
| 12 R ¹ /R ² = benzo R ³ = H | 8,95–8,80; m^b) | 3,98; s | – | 1,78; s |
| 22 R ¹ = R ² = R ³ = H | | 3,75; s | – | 1,67; s |
| 25 R ¹ = R ³ = OCH ₃ R ² = H | – | 3,62; s | – | 1,63; s |
| 30 R ¹ = R ³ = H R ² = Cl | 7,92; d $J = 8$ | 3,82; s | – | 1,69; s |

a) Vgl. Tab. 1, Fussnote a).

b) *peri*-H an C(11).

Schema 7



2-Methyl-1,4-naphthochinon (**21**) wurde durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

2-Methyl-2,3-epoxy-1,4-naphthochinon (**22**) wurde als farblose Kristalle vom Smp. 95–98° (Lit.: Smp. 94–95° [14], 95–97° [15]) erhalten. Das UV.-Spektrum ist mit dem in der Literatur angegebenen identisch [14]. Wichtige NMR.-Signale sind in Tab.4 angegeben; sie sind im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur.

3.5. (2-Acetyl-3,5-dimethoxy-phenyl)-propargyläther (**5**) gab nach Reaktionsdauern von 40–100 Min. neben ca. 30% Edukt ca. 15% 6,8-Dimethoxy-3-methyl-1-benzoxepin-5(2H)-on (**23**) oder dessen Folgeprodukt 5,7-Dimethoxy-2-methyl-1,4-naphthochinon (**24**) und 10–20% eines Gemisches aus 60% des Epoxids **25** und 40% einer nicht identifizierten Verbindung. Bei Überschuss an NaMSM konnte anstelle von **23** oder **24** ca. 15% 3-Hydroxy-5,7-dimethoxy-2-methyl-1,4-naphthochinon (**26**) isoliert werden (Schema 7).

6,8-Dimethoxy-3-methyl-1-benzoxepin-5(2H)-on (**23**) ist das Analogon der bereits beschriebenen Verbindung **19** (NMR.-Spektrum vgl. Tab.3). Infolge der sterisch anspruchsvollen Methoxygruppe an C(6) ist die Konjugation zwischen der α,β -ungesättigten Ketogruppe und dem Benzolkern erschwert, so dass trotz des Effekts der Methoxygruppen die UV.-Absorption von **23** gegenüber derjenigen von **19** nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Aus demselben Grund liegt die Carbonylbande im IR.-Spektrum von **23** um 5 cm^{-1} höher (bei 1670 cm^{-1}) als diejenige von **19**.

5,7-Dimethoxy-2-methyl-1,4-naphthochinon (**24**) konnte aufgrund des Schmelzpunktes und des UV.-Spektrums [16] als bereits bekannte Verbindung identifiziert werden. Die alternative Struktur mit der Methylgruppe in 3-Stellung kann deshalb – wie im Falle von **11** – ausgeschlossen werden.

Die Konstitution der Verbindung **25** ergibt sich wiederum durch Vergleich der spektralen Daten mit denjenigen der Verbindung **12**. Das NMR.-Spektrum ist in Tab.4 angegeben.

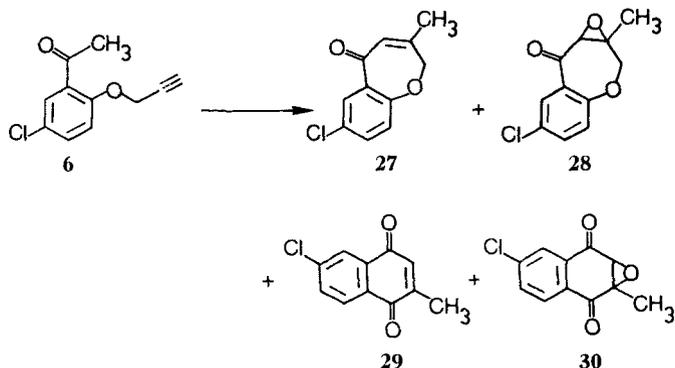
Die basenlösliche Verbindung **26** ist isomer mit dem Epoxid **25**, zeigt jedoch im NMR.-Spektrum statt eines Epoxid-Proton-Signals ein breites *s* bei ca. 3,5 ppm, das durch Zugabe von Deuteriumoxid verschwindet. Im IR.-Spektrum beobachtet man eine breite Bande bei 3450 cm^{-1} , die auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke hinweist; die Carbonylbande ist gegenüber derjenigen von **24** um 10 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben. **26** stellt daher 3-Hydroxy-5,7-dimethoxy-2-methyl-1,4-naphthochinon dar; die alternative Struktur mit der Hydroxylgruppe an C(2) und der Methylgruppe an C(3) ist aufgrund der gesicherten Struktur des Chinons **24** ausgeschlossen.

3.6. (2-Acetyl-4-chlor-phenyl)-propargyläther (**6**) gab mit NaMSM nach einer Reaktionsdauer von 12–20 Min. ein Gemisch aus 7-Chlor-3-methyl-1-benzoxepin-5(2H)-on (**27**) und dessen Epoxid **28** resp. den Folgeprodukten 6-Chlor-2-methyl-1,1-naphthochinon (**29**) und dessen Epoxid **30** (Schema 8). Die Gesamtausbeute betrug 20%.

7-Chlor-3-methyl-1-benzoxepin-5(2H)-on (**27**) zeigt das erwartete NMR.-Spektrum (vgl. Tab.3); die Stellung des Chloratoms ergibt sich aus der Multiplizität (*d*) und der Kopplungskonstante ($J = 3$ Hz) des Signals für H an C(6).

7-Chlor-3-methyl-3,4-epoxy-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-on (**28**) ist das Analogon der chlorfreien Verbindung **20**; wichtige NMR.-Signale sind in Tab.4 angegeben.

Schema 8

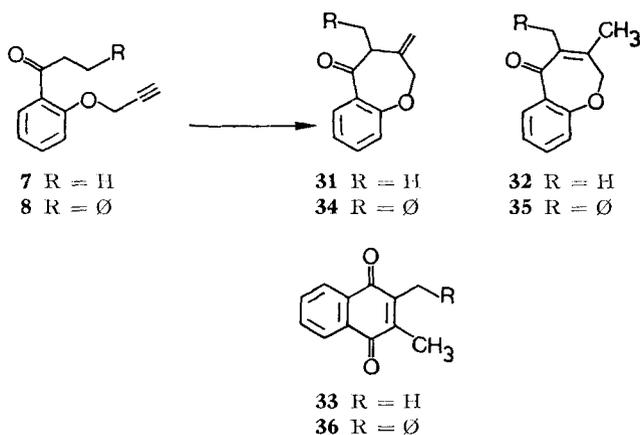


6-Chlor-2-methyl-1,4-naphthochinon (**29**) konnte im Gemisch mit **30** anhand des NMR.-Spektrums (vgl. exper. Teil) identifiziert werden.

6-Chlor-2-methyl-2,3-epoxy-1,4-naphthochinon (**30**) zeigt sehr ähnliche UV.- und IR.-Spektren wie **22**; das NMR.-Spektrum ist in Tab.4 angegeben und steht mit der Struktur in Einklang.

3.7. (2-Propionyl-phenyl)-propargyläther (**7**) gab nach einer Reaktionsdauer von 5–7 Min. mit NaMSM 3% 4-Methyl-3-methyliden-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-on (**31**) und 70–75% eines nicht auftrennbaren Gemisches von 3,4-Dimethyl-1-benzoxepin-5 (2H)-on (**32**) und 2,3-Dimethyl-1,4-naphthochinon (**33**) im Verhältnis 97:3 (GC.) (Schema 9).

Schema 9



4-Methyl-3-methyliden-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-on (**31**) ist ein relativ beständiges farbloses Öl; sein NMR.-Spektrum ist in Tab.1 angegeben; es steht mit der angegebenen Struktur in Einklang. Die Methylgruppe an C(4) (γ) beeinflusst das Konformationsgleichgewicht des Tetrahydro-Oxepinon-Rings, so dass die Ketogruppe im Vergleich zu derjenigen von **14** bzw. *E*-**9** um 5 bzw. 10 cm^{-1} bei höheren Wellen-

zahlen (1690 cm^{-1}) absorbiert. Im Massenspektrum von **31** tritt der zum Fragmentation m/e 171 (vgl. 3.1.) analoge Pik bei m/e 121 (80%) auf.

3,4-Dimethyl-1-benzoxepin-5(2*H*)-on (**32**) zeigt im Vergleich zur analogen Verbindung **19** und zu 2,3-Dimethyl-1,4-naphthochinon (**33**) eine um 15 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschobene Ketonabsorption im IR.-Spektrum. Das UV.-Spektrum ist im Charakter ähnlich wie dasjenige von **19**, nur sind die Extremwerte um *ca.* 10 nm nach längeren Wellen verschoben, was auf die zusätzliche Methylgruppe an C(4) zurückgeführt werden kann. Das NMR.-Spektrum (vgl. Tab.3) steht mit der Formel **32** in Einklang.

2,3-Dimethyl-1,4-naphthochinon (**33**) wurde im Gemisch mit **32** durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert (GC.).

3.8. 2-Dihydrocinnamoylphenyl-propargyläther (**8**) gab mit NaMSM nach einer Reaktionsdauer von 5–7 Min 8% 4-Benzyl-3-methyliden-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5(2*H*)-on (**34**) und 80% 4-Benzyl-3-methyl-1-benzoxepin-5(2*H*)-on (**35**); bei relativ längerer Reaktionsdauer (*ca.* 15 Min.) wurde ausschliesslich 2-Benzyl-3-methyl-1,4-naphthochinon (**36**) erhalten (*Schema 9*).

Die beiden Verbindungen **34** und **35** liessen sich durch Vergleich der spektralen Daten mit denjenigen der Benzoxepin-5(2*H*)-one **31** und **32** identifizieren; die NMR.-Spektren sind in Tab.1 (**31/34**) und Tab.3 (**32/35**) angegeben.

2-Benzyl-3-methyl-1,4-naphthochinon (**36**) wurde als gelb gefärbte Kristalle vom Smp. $106,0\text{--}107,3^\circ$ (Lit.: Smp. $106\text{--}108^\circ$ [17]) erhalten und anhand seiner spektralen Daten identifiziert.

4. Diskussion. – (1-Acetyl-naphth-2-yl)-propargyläther (**2**) lässt sich mit Natrium-methylsulfinylmethid (NaMSM) in 75proz. Ausbeute in 2-Methyl-phenanthren-1,4-dion (**11**) überführen [12]. Beim Umsatz analoger, zusätzlich methylsubstituierter Äther (**1**, **3**) konnten Zwischenprodukte dieser Umwandlung isoliert werden, so dass sich der in *Schema 10* angegebene Bildungsmechanismus postulieren lässt.

Intramolekularer Angriff der Enolat-Gruppierung in **a** auf die Dreifachbindung (vgl. [18] [19]) liefert die Vinylianionen **b**, die unter Protonenaufnahme in Tetrahydro-oxepinon-Derivate **c** übergehen. Diese werden durch Deprotonierung in resonanzstabilisierte Dihydro-oxepinon-Anionen **d** übergeführt, die *via e* in mesomere Dihydro-oxepinon-Anionen **f** umgewandelt werden. Ringverengung von **f** *via g* führt zu den Chinolanionen **h**, die durch Dehydrierung (falls $R^1 = \text{H}$) mit Luftsauerstoff die Chinone **10** und **11** oder (falls $R^1 = \text{CH}_3$) die Chinole **16** liefern. Beispiele für die Umwandlung vom Typus **f** → Chinone sind bereits bekannt [13] [20] [21], hingegen wurde hier erstmals die postulierte Chinolzwischenstufe durch Blockierung des Oxydations-schrittes abgefangen.

Für die Gültigkeit des *Schemas 10* spricht das Auftreten der Zwischenprodukte *E-9*, **14** und **15**. Beim Umsatz des Äthers **1** konnte neben *ca.* 2% **10** in *ca.* 50proz. Ausbeute ausschliesslich das kinetisch kontrollierte⁶⁾, *E*-konfigurierte 2,3-Dihydro-naphth[2,1-*b*]oxepin-1(4*H*)-on-Derivat *E-9* isoliert werden, das nach relativ langer Reaktionsdauer praktisch quantitativ in **10** übergeht. Dies bedeutet, dass **b** durch

⁶⁾ *E-9* lässt sich, wie früher erwähnt, mit Base in das Gleichgewichtsgemisch aus 85% *E*- und 15% *Z-9* überführen.

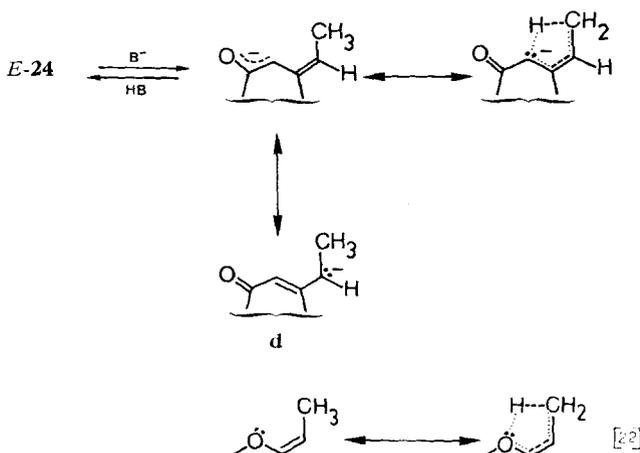
eine intramolekulare *E*-Addition (*trans*-Addition) an die C,C-Dreifachbindung aus **a** entstanden sein muss. Die Cyclisierung von der Allenylzwischenstufe **i** aus kann ausgeschlossen werden, da in diesem Fall bei kinetischer Kontrolle aufgrund der sterischen Hinderung des Angriffs an das mittlere C-Atom der Allenylgruppe hauptsächlich *Z*-**9** resultieren müsste.

Es bleibt die Frage, warum nur *E*-**9**, jedoch nicht **c** (mit $R^1 = R^2 = H$) isolierbar ist. Aufgrund von Modellbetrachtungen erkennt man, dass die Ablösung eines Protons in α -Stellung zur Carbonylgruppe in **c** leichter erfolgen sollte als in *E*-**9**, wo die Methylgruppe einen Angriff der Base auf die α -Protonen aus sterischen Gründen erschwert. Ist jedoch das Anion von *E*-**9** einmal gebildet, so könnte die Protonierung – die Protonenquelle wäre DMSO – aus sterischen Gründen an C(1') langsamer erfolgen als an C(2). Eine Art Hyperresonanz der *E*-ständigen Methylgruppe in *E*-**9**, wie sie in *Schema 11* zum Ausdruck gebracht ist, könnte zudem eine stärkere Erhöhung der Dichte der negativen Ladung an C(2) relativ zum Anion von **c** bewirken. Dies würde bedeuten, dass bei der kinetisch kontrollierten Protonierung von **1b** das Keton *E*-**9** gebildet wird. Im Falle des korrespondierenden Anions von **c** treten die beiden Effekte nicht auf, so dass die kinetisch kontrollierte Protonierung direkt zu **e** führen könnte.

Die oben erwähnte Hyperresonanzstabilisierung wurde von *Epiotis et al.* [22] für die grössere Stabilität z.B. von *Z*-Propenyl-methyläther gegenüber der entsprechenden *E*-Verbindung ($\Delta\Delta G_{25^\circ} = -0,53$ kcal/mol) [23] (vgl. *Schema 11*) verantwortlich gemacht.

Die Zwischenstufen vom Typ **e** (*Schema 10*) können (ausser im Falle $R^1 \neq H$, siehe später) nicht gefasst werden: Deprotonierung führt zu den resonanzstabilisierten Anionen **f**, die rasch und irreversibel *via* **g** und **h** zu den Produkten abgeführt werden.

Schema 11



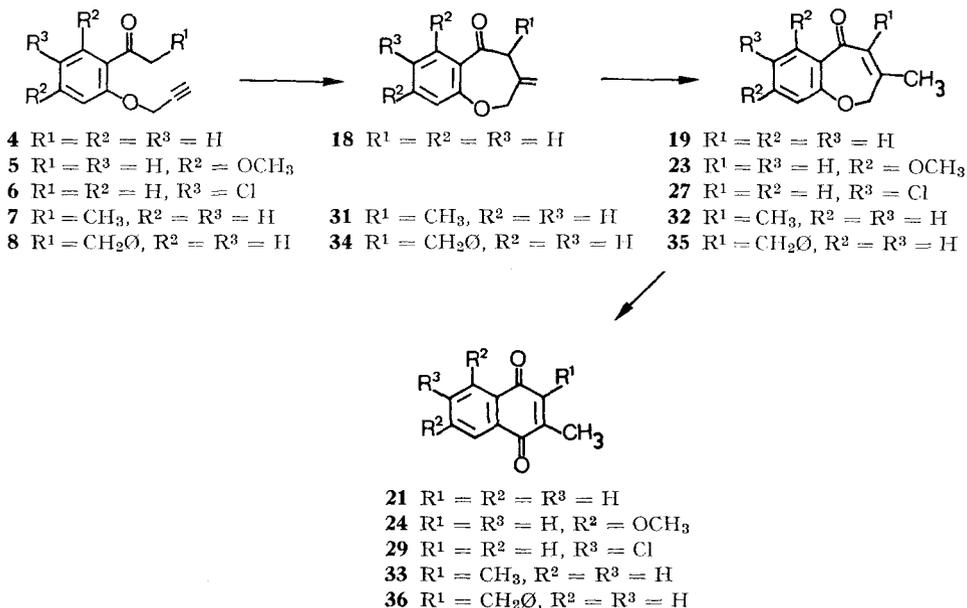
Beim Umsatz des Äthers **3** konnten sämtliche möglichen Zwischenprodukte (**14**, **15** und **17**) in unterschiedlichen Ausbeuten isoliert werden. Wie Modellbetrachtungen zeigen, erschwert die C(4)-Methylgruppe aus sterischen Gründen die Ringverengung von **f** ($R^1 = CH_3$) aus. Dies hat zur Folge, dass **f** nur langsam *via* **g** zu **h** abreagiert

und sich statt dessen ein Gleichgewicht zwischen **d** und **f** einstellen kann. Kinetische Protonierung der mesomeren Anionen **d** und **f** liefert dann die Verbindungen **14** und **15** bzw. **15** und **17**. Durch gas-chromatographische Verfolgung der Isomerisierungsreaktion von **3** liess sich zeigen, dass zunächst **14**, dann **15** gebildet wird. **17** entstand erst, nachdem alles Ausgangsmaterial **3** verschwunden war und zwar vor allem auf Kosten von **14**. Das Auftreten von **17** (einer weitgehend spannungsfreien Molekel) könnte auf der Tendenz des Anions **f** beruhen, in ein Produkt mit einer möglichst hochsubstituierten Doppelbindung überzugehen; **15** erweist sich aufgrund von Molekularmodellen als recht gespannt und besitzt nur eine trisubstituierte Doppelbindung. **17** liess sich in einem Kontrollversuch durch Behandlung mit NaMSM nicht in **f** bzw. dessen Folgeprodukte überführen, sondern polymerisierte sich. **14** und **15** konnten dagegen im Kontrollversuch in **16** umgewandelt werden; bei der Umsetzung von **15** wurde *via d* auch das praktisch spannungsfreie **14** erhalten (vgl. exper. Teil).

Diese Versuche schliessen einen Bildungsweg für **17** *via i* und **k** mit grosser Wahrscheinlichkeit aus. Die Bildung eines Allenylderivates bei der basenkatalysierten Isomerisierung der Acylaryl-propargyläther wurde nie beobachtet. Hingegen wurde (1-Methyl-naphth-2-yl)-propargyläther, der kein Enolat bilden kann, in langsamer Reaktion mit NaMSM in den Allenyläther übergeführt.

Der in *Schema 10* angegebene Reaktionsmechanismus gilt auch für die Umwandlung der 2-Acylphenyl-propargyläther **4** bis **8** (*Schema 12*). In drei Fällen liessen sich hier die primär zu erwartenden 3-Methyliden-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-one, nämlich **18**, **31** und **34**, nachweisen. Im Gegensatz zu den Vertretern der Naphthalin-Reihe konnten durch Verkürzung der Reaktionsdauer (von *ca.* 10 auf 5 Min.) aus den Phenyläthern die 3-Methyl-1-benzoxepin-5(2*H*)-one **19**, **23**, **27**, **32** und **35** gewonnen

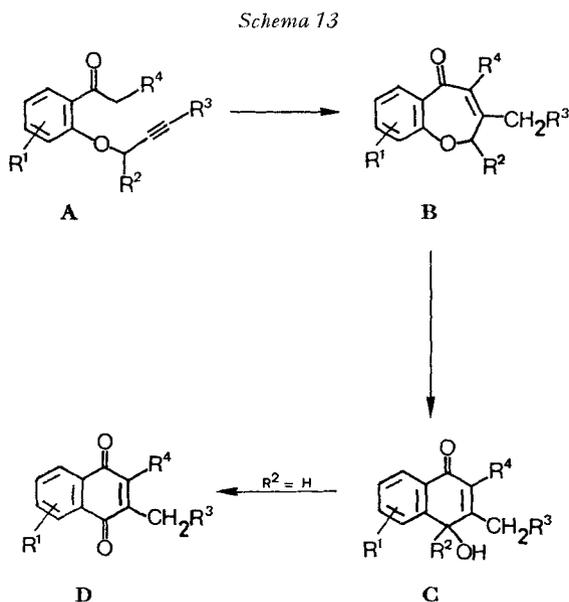
Schema 12



werden. Ihre Umwandlung in die entsprechenden 2-Methyl-1,4-naphthochinone **21**, **24**, **29**, **33** und **36** verläuft wesentlich langsamer als die der entsprechenden Naphthoxepinone, da die Ringverengung (entsprechend dem Übergang **f** → **g** in *Schema 10*) mit der Aufhebung der aromatischen Resonanz verbunden ist; im Falle der Naphthoxepinone wird dabei nur *ein* Ring des Naphthalinsystems betroffen⁷⁾. Die relativ langsame Umwandlung der 3-Methyl-1-benzoxepin-5(2*H*)-one in die Naphthochinone dürfte für das konkurrierende Auftreten von höher molekularen Produkten aus des ersteren verantwortlich sein.

Wesentlich stabiler sind die δ -Benzoxepinone **32** und **35** (mit einem Substituenten in Stellung 4), zu deren Gewinnung von Propiophenon-Derivaten ausgegangen wird. Bei kurzer Reaktionsdauer mit NaMSM erhält man **32/35** in 70–85-proz. Ausbeute, bei längerer Reaktionsdauer die Chinone **33/36** in ca. 80% Ausbeute.

Die vorangehend beschriebenen Versuche haben somit die Möglichkeit eröffnet, 2-Acylaryl-propargyläther des Typs **A** mit NaMSM in einem einzigen Reaktionsschritt in 15–80proz. Ausbeute in 3-Alkyl-1-benzoxepin-5(2*H*)-one vom Typus **B** überzuführen (*Schema 13*). Vermutlich soll ein Substituent in *ortho*-Stellung zur Acylgruppe nicht zu gross sein. Besonders leicht verläuft die Reaktion dann, wenn $R^4 \neq H$ ist. Bei $R^1 = Cl$ können Materialverluste durch konkurrierende Arinbildung auftreten (vgl. [26]). Wichtig ist eine Optimierung der individuellen Reaktionsdauer, die im allgemeinen nur wenige Minuten beträgt. Die angegebene Methode zur



Herstellung von **B** ist zum Teil wesentlich einfacher als die in der Literatur beschriebene bzw. ergänzt diese (vgl. Kap. 1. und dort angegebene Literatur).

⁷⁾ Analog wurde gefunden, dass Allyl-2-naphthyläther die thermische *Claisen*-Umlagerung um den Faktor ca. 10 rascher eingeht als Allylphenyläther [24] [25].

Die δ -Benzoxepinon-Derivate vom Typus **B** lassen sich mit Alkali (vgl. [13] [20] [21]) in 3-alkylierte 1,4-Naphthochinone überführen. Wichtig ist, dass auf diese Weise spezifisch substituierte Naphthochinone frei von Stellungsisomeren erhalten werden.

Wir danken unseren spektroskopischen Abteilungen sowie der Mikroanalytischen Abteilung (Leitung H. Frohofer) für Spektren und Analysen.

M. J.-M. dankt dem *Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie* für ein Stipendium. Der *Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* hat die vorliegende Arbeit wiederum in dankenswerter Weise unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Vgl. [5]. Analytische Gas-Chromatogramme (GC.) an Silar 211/3- und XF 1105-Kolonnen (Hochtemperatur) nach Grob [27], Verdampferblocktemperatur 200–250°, H₂-Druck 0,2 und 0,3 atü.

1. Synthese der 2-Acylaryl-propargyläther. – 2-Acetyl-4-chlor-phenol wurde nach [28a] hergestellt; Umkristallisation einer Probe aus Hexan ergab farblose Kristalle vom Smp. 52,5–52,7° (Lit.: Smp. 53,5–54,5° [28a], 55–57° [28b]). – IR. (CCl₄): ca. 3000 (br., OH gebunden), 1650 (C=O), 1465, 1368 (CH₃), 1320, 1290, 1235, 1205 (C–O). – NMR. (100 MHz, CCl₄): 11,80 (s; OH); 7,61 (d; J(6,4) = 2,5 Hz, H an C(6)); 7,37 (d × d; J(4,3) = 8,5 Hz, J(4,6) = 2,5 Hz, H an C(4)); 6,88 (d; J(3,4) = 8,5 Hz, H an C(3)); 2,61 (s; CH₃CO).

C₈H₇ClO₂ (170,59) Ber. C 56,32 H 4,13 Cl 20,78% Gef. C 56,61 H 4,09 Cl 20,69%

Verätherung. Allgemeine Arbeitsvorschrift: die 2-Acylphenole bzw. 1-Acetyl-2-naphthol wurden wie in [5] beschrieben (vgl. [12]) mit Propargylbromid, (But-2-in-3-yl)-*p*-toluolsulfonat [29] oder (1-Methyl-propargyl)-*p*-toluolsulfonat in Aceton in Gegenwart von Kaliumcarbonat unter Rückfluss gekocht. Die Reaktion wurde erst nach möglichst vollständigem Umsatz der Phenolkomponente (GC.- und DC.-Kontrolle) aufgearbeitet, da eine Extraktion mit *Claisen*-Lauge wegen der Basenempfindlichkeit der Äther nicht in Frage kommt. Übliche Aufarbeitung mit Pentan/Äther und anschließender Säulenchromatographie, Destillation und Umkristallisation ergab die reinen Äther.

(1-Acetyl-naphth-2-yl)-but-2'-inyläther (**1**). Aus Hexan farblose Nadeln vom Smp. 47,4–47,6° in 64proz. Ausbeute. – IR. (CCl₄): 2300, 2230 (C≡C), 1700 (C=O), 1625, 1593, 1510 (Aromat), 1275, 1220, 1150, 1060 (C–O). – NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,85–7,15 (*m*; 6 arom. H); 4,73 (*q*; J(1',4') = 2 Hz, 2H an C(1')); 2,54 (*s*; CH₃CO); 1,83 (*t*; J(4',1') = 2 Hz, CH₃ an C(3')). – MS.: 238 (M⁺, 36), 195 (M⁺ – CH₃CO, 72), 171 (C₁₁H₇O₂⁺, vgl. 3.1., 100), 91 (48), 53 (C₄H₅⁺, 95), 43 (CH₃CO). C₁₆H₁₄O₂ (238,28) Ber. C 80,64 H 5,92% Gef. C 80,59 H 6,01%

(1-Acetyl-naphth-2-yl)-propargyläther (**2**): vgl. [12].

(1-Acetyl-naphth-2-yl)-2'-but-3'-inyl-äther (**3**). Aus Hexan farblose Kristalle vom Smp. 76,3–76,5° in 60proz. Ausbeute. – IR. (CCl₄): 3310 (C≡C–H), 2120 (C≡C), 1700 (C=O), 1595 (Aromat), 1350 (CH₃), 1240, 1130, 1090, 1060 (C–O). – NMR. (60 MHz, CCl₄): 7,80–7,10 (*m*; 6 arom. H); 4,90 (*q* × *d*; J(2',1') = 7 Hz, J(2',4') = 2 Hz, H an C(2')); 2,51 (*s*; CH₃CO); 2,35 (*d*; J(4',2') = 2 Hz, H an C(4')); 1,61 (*d*; J(1',2') = 7 Hz, CH₃ an C(2')). – MS.: 238 (M⁺, 28), 223 (M⁺ – CH₃, 4), 195 (M⁺ – CH₃CO, 24), 186 (27), 171 (C₁₁H₇O₂⁺, 100), 128 (19), 115 (31).

C₁₆H₁₄O₂ (238,28) Ber. C 80,64 H 5,92% Gef. C 80,91 H 5,82%

(2-Acetylphenyl)-propargyläther (**4**). Aus Hexan farblose Kristalle vom Smp. 37,9–38,3° in 66proz. Ausbeute. – IR. (CCl₄): 3330 (C≡C–H), 2120 (C≡C), 1690 (C=O), 1610 (Aromat), 1490, 1460, 1365, (CH₃), 1300, 1220, 1030 (C–O). – NMR. (60 MHz, CCl₄): 7,85–6,80 (*m*; 4 arom. H); 4,77 (*d*; J(1',3') = 2 Hz, 2H an C(1')); 2,57 (*s* mit FS; CH₃CO und H an C(3')). – MS.: 174 (M⁺, 35), 159 (M⁺ – CH₃, 56), 145 (15), 132 (M⁺ – CH₂CO, 100), 131 (M⁺ – CH₃CO, 83), 121 (43), 103 (30), 91 (29), 77 (40).

C₁₁H₁₀O₂ (174,19) Ber. C 75,48 H 5,75% Gef. C 75,49 H 5,78%

(2-Acetyl-3,5-dimethoxyphenyl)-propargyläther (5). Aus Hexan/Essigester schwach gelbliche Kristalle vom Smp. 75,4–77,6° in 68,5proz. Ausbeute. – IR. (CCl₄): 3310 (C≡C–H), 2125 (C≡C), 1705 (C=O), 1610 (Aromat), 1200, 1160, 1125 (C–O). – NMR. (60 MHz, CCl₄): 6,15 und 6,03 (je *d*; *J*(3,5) = 2 Hz, je H an C(3) und C(5)); 4,60 (*d*; *J*(1',3') = 1,5 Hz, 2H an C(1')); 3,77 (*s*; 2 OCH₃); 2,40 (*t*; *J*(3',1') = 1,5 Hz, H an C(3')); 2,32 (*s*; CH₃CO). – MS.: 234 (*M*⁺, 34), 219 (*M*⁺ – CH₃, 80), 191 (*M*⁺ – CH₃CO, 100), 180 (27), 163 (17), 152 (16), 137 (29), 43 (CH₃CO⁺, 66).

C₁₃H₁₄O₄ (234,25) Ber. C 66,65 H 6,02% Gef. C 66,47 H 5,93%

(2-Acetyl-4-chlor-phenyl)-propargyläther (6). Aus Äthanol farblose Kristalle vom Smp. 61,6–61,9° in 81proz. Ausbeute. – IR. (CCl₄): 3310 (C≡C–H), 2130 (C≡C), 1690 (C=O), 1595 (Aromat), 1482, 1400, 1360 (CH₃), 1270, 1225, 1150, 1023 (C–O). – NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,63 (*d*; *J*(3,5) = 2,5 Hz, H an C(3)); 7,33 (*d* × *d*; *J*(5,6) = 8,5 Hz, *J*(5,3) = 2,5 Hz, H an C(5)); 6,95 (*d*; *J*(6,5) = 8,5 Hz, H an C(6)); 4,76 (*d*; *J*(1',3') = 2 Hz, 2H an C(1')); 2,54 (*br. s*; CH₃CO und H an C(3')). – MS.: 210 (*M*⁺, 15), 208 (*M*⁺, 39), 193 (*M*⁺ – CH₃, 28), 179 (20), 166 (*M*⁺ – CH₂CO, 100), 165 (*M*⁺ – CH₃CO, 78), 156 (47).

C₁₁H₉ClO₂ (208,64) Ber. C 63,32 H 4,34 Cl 16,99% Gef. C 63,48 H 4,38 Cl 17,35%

(2-Propionyl-phenyl)-propargyläther (7). Farbloses Öl vom Sdp. 108°/0,2 Torr in 73proz. Ausbeute. – IR. (CCl₄): 3315 (C≡C–H), 2130 (C≡C), 1685 (C=O), 1605 (Aromat), 1490, 1455 (CH₂, CH₃), 1220, 1030 (C–O), 955. – NMR. (60 MHz, CCl₄): 7,70–6,70 (*m*; 4 aromat. H); 4,70 (*d*; *J*(1',3') = 2,5 Hz, 2H an C(1')); 2,90 (*q*; *J*(CH₂CH₃) = 7 Hz, CH₂CO); 2,51 (*t*; *J*(3',1') = 2,5 Hz, H an C(3')); 1,08 (*t*; *J*(CH₃CH₂) = 7 Hz, CH₃CH₂). – MS.: 188 (*M*⁺, 15), 159 (*M*⁺ – CH₂CH₃, 100), 131 (*M*⁺ – COCH₂CH₃, 32), 103 (23), 77 (19).

C₁₂H₁₂O₂ (188,22) Ber. C 76,57 H 6,42% Gef. C 76,65 H 6,54%

(2-Dihydrocinnamoylphenyl)-propargyläther (8). Aus Hexan farblose Kristalle vom Smp. 42,9–43,3° in 77proz. Ausbeute. – IR. (CCl₄): 3315 (C≡C–H), 2130 (C≡C), 1685 (C=O), 1600 (Aromat), 1485, 1450 (CH₂), 1220, 1030 (C–O). – NMR. (60 MHz, CCl₄): 7,61 (*d* × *d*; *J*(3,4) = 8 Hz, *J*(3,5) = 2 Hz, H an C(3)); 7,60–6,70 (*m*; 8 aromat. H); 4,60 (*d*; *J*(1',3') = 2 Hz, 2H an C(1')); 3,40–2,70 (symmetrisches 8-Linien-*m*; CH₂–CH₂); 2,37 (*t*; *J*(3',1') = 2 Hz, H an C(3')). – MS.: 264 (*M*⁺, 45), 225 (30), 159 (*M*⁺ – CH₂CH₂C₆H₅, 100), 147 (15), 131 (*M*⁺ – COCH₂CH₂C₆H₅, 41), 121 (C₇H₅O₂⁺, 54), 103 (26), 91 (CH₂C₆H₅⁺, 36), 77 (C₆H₅⁺, 26).

C₁₈H₁₆O₂ (264,32) Ber. C 81,79 H 6,10% Gef. 81,48 H 6,19%

2. Umlagerung der Äther mit Natrium-methylsulfinylmethid. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* ca. 50 mg Natriumhydrid (55–60proz.) (ca. 1 mmol) wurden unter Argon mit Pentan gewaschen. Nach Zugabe von 30 ml trockenem Dimethylsulfoxid (DMSO) wurde unter Rühren und ständigem Durchleiten eines schwachen Argonstroms auf 55–60° erhitzt, bis eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung resultierte (vgl. [12] [30]). Nach dem Abkühlen auf RT. wurde 1 mmol des entsprechenden 2-Acylaryl-propargyläthers zugegeben. Die Reaktionsdauer war jeweils im Vorversuch (DC., GC.) optimiert worden und betrug normalerweise 5–15 Min., für den Äther **5** ca. 1, für **1** ca. 1,5–2,5 Std. Anschliessend wurde die dunkelrot bis schwarzgelb gefärbte Lösung auf Eis/Pentan gegossen, wobei sich häufig spektakuläre Farbumschläge nach rot und gelb ereigneten. Nach mehrmaliger Extraktion mit Pentan wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Reinigung der Produkte erfolgte normalerweise durch präp. Schichtchromatographie mit Pentan/Äther (für die Produkte aus **5** mit Äther) an Kieselgel und anschliessende Destillation bzw. Umkristallisation. Bei der Umlagerung von **2** in **11** und von **8** in **36** wurden die Chinone direkt durch mehrmalige Umkristallisation gewonnen; im Falle von **11** wurde die Mutterlauge eingedampft und anschliessend noch chromatographiert.

Zur Umwandlung der Phenyläther **4**, **5** und **6** wurde wegen der schlechten Ausbeuten der dreifache Ansatz eingesetzt.

2.1. *Umlagerung von (1-Acetyl-naphth-2-yl)-but-2'-inyläther (1).* Übliche Umsetzung von **1** ergab nach 1,5–2 Std. 48–52% *E*-**9** und ca. 2% **10**; daneben wurden aus der Wasserphase nach Ansäuern mit 2*N* Schwefelsäure ca. 20% 1-Acetyl-2-naphthol isoliert. Bei längerer Reaktionsdauer (ca. 3 Std.) wurde ausschliesslich **10** in ca. 50proz. Ausbeute erhalten. In Kontrollversuchen wurde *E*-**9** analog zu **1** mit NaMSM umgesetzt und ergab **10** in 85proz. Ausbeute.

(3(1')-E)-Äthyliden-2,3-dihydro-naphth[2,1-b]oxepin-1-on (E-9). Hellgelbes Öl vom Sdp. 130°/0,005 Torr, das nach Umkristallisation aus Hexan schwach gelbe Kristalle vom Smp. 68,6–69,8° lieferte; der Anteil an Z-9 betrug aufgrund der gas-chromatographischen Analyse (XF 1105-Kolonnen) höchstens 1%. – UV.: λ_{\max} : 221 (4,61), 306 (3,77); λ_{\min} : 272 (3,29); $\lambda_{\text{Schuiter}}$: 240 (4,21). Zum Vergleich ist das UV.-Spektrum von 2,3-Dihydro-1H-naphtho[2,1-b]pyran-1-on angegeben [7]: λ_{\max} : 221 (4,52), 264 (3,94), 311 (3,89), 344 (3,68); $\lambda_{\text{Schuiter}}$: 236 (4,34) (vgl. auch UV.-Spektrum von 17 (exper. Teil 2.3.)). – IR. (CCl₄): 1680 (C=O), 1510 (Aromat), 1340 (CH₂), 1230, 1105, 1015 (C–O), 980. – NMR. (100 MHz, CCl₄): 8,61 (*d* × *m*; *J*(11,10) = 8,5 Hz, H an C(11)); 7,68 (br. *d*; *J*(7,6) = 9 Hz, H an C(7)); 7,80–7,30 (*m*; je H an C(10), C(9) und C(8)); 7,17 (*d*; *J*(6,7) = 9 Hz, H an C(6)); 5,58 (*q* × *qi*; *J*(1', CH₃) = 7 Hz, *J*(1', 2) = *J*(1', 4) = 1,5 Hz, H an C(1')); 4,70 (*qi*; *J*(4,1') = *J*(4,2') = 1,5 Hz, 2H an C(4)); 3,70 (*qi*; *J*(2,1') = *J*(2,2') = 1,2 Hz, 2H an C(2)); 1,66 (*d* × *qi*; *J*(2', 1') = 7 Hz, *J*(2', 2) = *J*(2', 4) = 1,2 Hz, CH₃ an C(1')). NOE-Experiment: bei Einstrahlung bei 4,70 ppm beobachtet man im Signal bei 5,58 ppm eine Intensitätssteigerung von 8%. – MS.: 238 (*M*⁺, 100), 223 (*M*⁺ – CH₃, 7), 209 (*M*⁺ – CHO, 10), 195 (*M*⁺ – CHO – CH₃, 36), 181 (18), 171 (C₁₁H₇O₂⁺, 80), 115 (24), 114 (29).

C₁₆H₁₄O₂ (238,28) Ber. C 80,64 H 5,92% Gef. C 80,86 H 6,03%

(3(1')-Z)-Äthyliden-2,3-dihydro-naphth[2,1-b]oxepin-1-on (Z-9). Im Gemisch mit ca. 85% E-9 durch Isomerisierung im Zweiphasensystem Pentan/wässrige Natronlauge mit Benzyl-triäthylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator. (Das Verhältnis E-9/Z-9 blieb während 12 Std. konstant (thermodynamisches Gleichgewicht)). Schwach gelbes Öl vom Sdp. 130°/0,005 Torr. – NMR. (100 MHz, CCl₄ und C₆D₆): die wichtigen Signale sind für E-9 und Z-9 getrennt in Tab. 1 aufgeführt.

2-Äthyl-phenanthren-1,4-dion (10). Gelbe Nadeln vom Smp. 124,8–125,2° aus Äthanol. – UV.: λ_{\max} : 222,5 (4,60), 275 (4,25), 357 (3,40); λ_{\min} : 242 (3,93), 313 (2,59); $\lambda_{\text{Schuiter}}$: 284 (4,14), 401 (3,20). – IR. (CHCl₃): 1655 (C=O), 1635 (C=C), 1595 (Aromat), 1460 (CH₂, CH₃), 1275, 1250 (=C–O), 908, 880, 850. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 9,58 (*d* × *d*; *J*(5,6) ≈ 8 Hz, *J*(5,7) ≈ 2 Hz, H an C(5)); 8,14 (*s*; je H an C(9) und C(10)); 7,95–7,50 (*m*; je H an C(6), C(7) und C(8)); 6,74 (*t*; *J*(3,1') = 2 Hz, H an C(3)); 2,63 (*q* × *d*; *J*(1', 2') = 7 Hz, *J*(1', 3) = 2 Hz, 2H an C(1')); 1,25 (*t*; *J*(2', 1') = 7 Hz, CH₃ an C(1')). – MS.: 236 (*M*⁺, 100), 208 (*M*⁺ – CO, 87), 179 (42), 165 (72), 126 (75). C₁₆H₁₂O₂ (236,27) Ber. C 81,33 H 5,11% Gef. C 81,30 H 5,25%

2.2. Umlagerung von (1-Acetyl-naphth-2-yl)-propargyläther (2). 2 ergab nach einer Reaktionsdauer von 5–7 Min. 68–75% 11, 2–4% 12 und ca. 2% eines nicht identifizierten Produktes, das nicht vollständig von 11 abgetrennt werden konnte.

2-Methyl-phenanthren-1,4-dion (11): vgl. [12].

3-Methyl-2,3-epoxy-2,3-dihydro-phenanthren-1,4-dion (12). Aus Äthanol gelbe Kristalle vom Smp. 107,6–108,1°. – UV.: λ_{\max} : 223 (4,35), 268,5 (4,54), 325 (3,59), 350,5 (3,55); λ_{\min} : 244 (3,99), 289 (3,18), 342,5 (3,54). – IR. (CCl₄): 1690 (C=O), 1600 (Aromat), 1435 (CH₂), 1330, 1240, 1060 (C–O), 965, 850. – NMR. (100 MHz, CCl₄): 8,95–8,80 (*m* mit *d* × *d*-Struktur; H an C(10)); 8,20–7,60 (*m*; 5 arom. H); 3,98 (*s*; H an C(2)); 1,78 (*s*; CH₃ an C(3)). – MS.: 238 (*M*⁺, 100), 223 (*M*⁺ – CH₃, 18), 210 (*M*⁺ – CO, 26), 196 (18), 181 (19), 155 (34), 139 (52), 126 (48).

C₁₅H₁₀O₃ (238,24) Ber. C 75,62 H 4,23% Gef. C 75,44 H 4,16%

2.3. Umlagerung von (1-Acetyl-naphth-2-yl)-2'-but-3'-inyl-äther (3). Übliche Umsetzung von 3 mit NaMSM ergab in einer Gesamtausbeute von ca. 80% die Produkte 14, 15, 16 und 17; die Anteile der einzelnen Produkte variierten jedoch stark und hingen teilweise von der Reaktionsdauer ab: 130 Min.: 0% 14, 5% 15, 16% 16 und 60% 17; 60 Min.: 0% 14, 6% 15, 52% 16 und 21% 17; 60 Min.: 24% 14, 47% 15, 4% 16 und 7% 17; 7 Min.: 17% 14, 47% 15, 13% 16 und 5% 17.

4-Methyl-3-methyliden-2,3-dihydro-naphth[2,1-b]oxepin-1-on (14). Aus Hexan farblose Kristalle, die sich beim Trocknen in ein farbloses Öl umwandelten, das beim Anreiben erneut kristallisierte, Smp. 57,0–57,5°. – UV.: λ_{\max} : 218 (4,59), 307 (3,81); λ_{\min} : 271 (3,23); $\lambda_{\text{Schuiter}}$: 240 (4,23). – IR. (CCl₄): 1685 (C=O), 1595 (Aromat), 1435 (CH₂, CH₃), 1350 (CH₂), 1225 (=C–O). – NMR. (100 MHz, CCl₄): 8,73 (*d* mit FS; *J*(11,10) = 9 Hz, H an C(11)); 7,83 (br. *d*; *J*(7,6) = 9 Hz, H an C(7)); 7,80–7,20 (*m*; arom. H an C(10), C(9) und C(8)); 7,14 (*d*; *J*(6,7) = 9 Hz, H an C(6));

5,03 und 4,87 (je br. *s*; je ein H an C(1')); 4,67 (br. *q*; $J(4, \text{CH}_3) = 6$ Hz, H an C(4)); 3,76 (br. *AB-d*; $J(\text{gem}) = 16$ Hz, H an C(2)); 3,42 (*AB-d*; $J(\text{gem}) = 16$ Hz, H an C(2)); 1,57 (br. *d*; $J(\text{CH}_3, 4) = 6$ Hz, CH_3 an C(4)). - MS.: 238 (M^+ , 80), 223 ($M^+ - \text{CH}_3$, 18), 209 (27), 208 (27), 195 (60), 181 (92), 171 ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2^+$, 100), 115 (77), 114 (80).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (238,28) Ber. C 80,64 H 5,92% Gef. C 80,62 H 5,89%

3,4-Dimethyl-naphth[2,1-b]oxepin-1(4H)-on (15). Gelbliches Öl vom Sdp. 130°/0,005 Torr. - UV.: λ_{max} : 220 (4,75), 249,5 (4,17), 319 (3,71); λ_{min} : 236 (4,07), 286 (3,28); $\lambda_{\text{schulter}}$: 338 (3,62). - IR. (CCl_4): 1660 (C=O), 1635 (C=C), 1430, 1345 (CH_3), 1235, 1132 (C-O). (Zum Vergleich die IR.-Banden (KBr) von 4-Phenyl-1-benzoxepin-5(2H)-on: 1665, 1635 [13]). - NMR. (100 MHz, CCl_4): 8,39 (br. *d*; $J(11,10) = 9$ Hz, H an C(11)); 7,76 (br. *d*; $J(7,6) = 8,5$ Hz, H an C(7)); 7,70-6,80 (*m*; je H an C(10), C(9) und C(8)); 7,06 (*d*; $J(6,7) = 8,5$ Hz, H an C(6)); 6,12 (*q*; $J(2, \text{CH}_3) = 2$ Hz, H an C(2)); 4,70 (br. *q*; $J(4, \text{CH}_3) = 7$ Hz, H an C(4)); 1,92 (*d*; $J(\text{CH}_3, 2) = 2$ Hz, CH_3 an C(3)); 1,41 (*d*; $J(\text{CH}_3, 4) = 7$ Hz, CH_3 an C(4)). - MS.: 238 (M^+ , 100), 223 ($M^+ - \text{CH}_3$, 50), 209 (11), 195 ($M^+ - \text{CH}_3 - \text{CO}$, 85), 184 (40), 165 (18), 152 (12), 126 (31), 115 (14), 114 (12).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (238,28) Ber. C 80,64 H 5,92% Gef. C 80,80 H 6,20%

4-Hydroxy-3,4-dimethyl-phenanthren-1(4H)-on (16). Aus Äthanol farblose Nadeln vom Smp. 175,1-178°. - UV.: λ_{max} : 217,5 (4,56), 250 (4,27), 331,5 (3,89); λ_{min} : 233 (4,11), 284 (3,08); $\lambda_{\text{schulter}}$: 325 (3,87). - IR. (CHCl_3): 3580, 3400 (OH), 1668 (C=O), 1638 (C=C), 1618, 1600 (Aromat), 1385 (CH_3), 1260, 1133 (C-O). - NMR. (100 MHz, CDCl_3): 9,56 (br. *d*; $J(10,9) = 9$ Hz, H an C(10)); 7,88 und 7,82 (je *AB-d*; $J(\text{gem}) = 9$ Hz, je H an C(6) und C(5)); 7,80-7,40 (*m*; je H an C(9), C(8) und C(7)); 5,89 (*q*; $J(2, \text{CH}_3) = 1,5$ Hz, H an C(2)); 3,34 (*s*; OH); 2,04 (*d*; $J(\text{CH}_3, 2) = 1,5$ Hz, CH_3 an C(3)); 1,56 (*s*; CH_3 an C(4)). - MS.: 238 (M^+ , 52), 223 ($M^+ - \text{CH}_3$, 100), 195 ($M^+ - \text{CH}_3 - \text{CO}$, 63), 165 (37).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (238,28) Ber. C 80,64 H 5,92% Gef. C 80,85 H 6,11%

3,4-Dimethyl-naphth[2,1-b]oxepin-1(2H)-on (17). Aus Petroläther farblose Nadeln vom Smp. 78,6-79,1°. - UV.: λ_{max} : 263 (4,63), 312 (3,68), 349,5 (3,48); λ_{min} : 238 (4,12), 280 (3,27), 337,5 (3,46). - IR. (CCl_4): 2970 (CH_2, CH_3), 1690 (C=O), 1595 (Aromat), 1430 (CH_2, CH_3), 1278, 1120, 1045 (=C-O), 840. - NMR. (100 MHz, CCl_4): 9,22 ($d \times d$; $J(11,10) = 9$ Hz, $J(11,9) \approx 2$ Hz, H an C(11)); 7,99 (*s*; je H an C(6) und C(7)); 7,90-7,40 (*m*; arom. H an C(10), C(9) und C(8)); 2,96 (*s*; 2H an C(2)); 1,34 (*s*; je CH_3 an C(3) und C(4)). - MS.: 238 (M^+ , 57), 223 ($M^+ - \text{CH}_3$, 100), 195 (23), 154 (80), 126 (91).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (238,28) Ber. C 80,64 H 5,92% Gef. C 80,45 H 5,60%

Kontrollversuche: a) Umsetzung von **14** nach der üblichen Vorschrift ergab nach einer Reaktionsdauer von 10 Min. neben 30% **14** 25% **16**. Es konnte kein **15** oder **17** nachgewiesen werden.

b) Umsetzung von **15** gab nach 20 Min. neben 25% Ausgangsmaterial 18% **14** und 14% **16**; aus einem zweiten Ansatz wurden nach 110 Min. neben 13% Ausgangsmaterial 18% **14** und 23% **16** erhalten; es konnte kein **17** nachgewiesen werden.

c) Bei der Umsetzung von **17** mit NaMSM konnte nach 30 Min. neben Spuren von Ausgangsmaterial nur polymeres Material erhalten werden (DC., GC.).

d) Bei der Umsetzung von (1-Methyl-naphth-2-yl)-propargyläther mit NaMSM unter üblichen Bedingungen wurden nach einer Reaktionsdauer von 125 Min. (GC.) und üblicher Aufarbeitung 27% (1-Methyl-naphth-2-yl)-allenyläther und 20% 1-Methyl-2-naphthol isoliert.

2.4. Umlagerung von 2-Acetylphenyl-propargyläther (4). **4** ergab mit NaMSM in DMSO nach einer Reaktionsdauer von ca. 10 Min. 10-15% **18** und 30-35% eines Gemisches aus **19** und dessen Epoxid **20** im Verhältnis 85:15. **19** konnte durch präp. GC. (XE-60, 180°) unter grossen Verlusten auf 98,5% angereichert werden. Aus einem weiteren Ansatz wurden 34% **22** und 3% **21** erhalten; letzteres konnte durch IR.-Vergleich mit authentischem Material identifiziert werden.

Als Kontrollversuch wurde **21** unter Umlagerungsbedingungen während 3 Std. mit NaMSM umgesetzt; nach üblicher Aufarbeitung konnten 22% des Ausgangschinons **21** sowie 20% des Epoxids **22** isoliert werden.

3-Methyliden-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-on (18). Nach präp. DC. und Destillation bei 65°/0,01 Torr empfindliches, farbloses Öl, Reinheit 81% (GC.). - NMR. (60 MHz, CCl_4): 7,77 (*d* mit FS;

$J(6,7) = 9$ Hz, H an C(6)); 7,60–6,80 (m ; 3 arom. H); 5,00 und 4,87 (je s mit FS; je 1 H an C(1')); 4,61 (s mit FS; 2 H an C(2)); 3,57 (s mit FS; 2 H an C(4)).

3-Methyl-1-benzoxepin-5(2H)-on (19). Nach Destillation bei $85^\circ/0,01$ Torr farbloser Festkörper vom Smp. $36,0\text{--}39,4^\circ$; Reinheit 98,5% (GC.). – UV.: λ_{\max} : 261,5 (4,06), 313 (3,23); λ_{\min} : 228,5 (3,73), 297 (3,18). – IR. (CCl_4): 1665 (C=O), 1640 (C=C), 1605 (Aromat), 1485, 1460 (CH_2 , CH_3), 1310, 1220, 1122, 1060 (C–O). – NMR. (100 MHz, CCl_4): 7,86 ($d \times d$; $J(6,7) = 8$ Hz, $J(6,8) = 2$ Hz, H an C(6)); 7,34 ($t \times d$; $J(8,7) = J(8,9) = 8$ Hz, $J(8,6) = 2$ Hz, H an C(8))⁸⁾; 7,05 ($t \times d$; $J(7,6) = J(7,8) = 8$ Hz, $J(7,9) = 2$ Hz, H an C(7)); 6,93 ($d \times d$; $J(9,8) = 8$ Hz, $J(9,7) = 2$ Hz, H an C(9)); 6,17 (br. s ; H an C(4)); 4,54 (s ; 2 H an C(2)); 2,00 (br. s ; CH_3 an C(3)). – MS.: 174 (M^+ , 100), 159 ($M^+ - \text{CH}_3$, 5), 145 (45), 131 (60).

3-Methyl-3,4-epoxy-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-on (20). Im Gemisch mit **19** (Verhältnis *ca.* 1:1 (GC.)), farbloses Öl vom Sdp. $85^\circ/0,01$ Torr. – NMR. (100 MHz, CCl_4) (nur Signale von **20** aufgeführt): 7,68 ($d \times d$; $J(6,7) = 8$ Hz, $J(6,8) = 2$ Hz, H an C(6)); 7,50–6,80 (m ; 3 arom. H); 4,26 (s ; 2 H an C(2)); 3,44 (s ; H an C(4)); 1,53 (s ; CH_3 an C(3)). – MS.: 190 (M^+).

2-Methyl-2,3-epoxy-1,4-naphthochinon (22). Aus Äthanol farblose Kristalle vom Smp. $95\text{--}98^\circ$ (Lit.: Smp. $94\text{--}95^\circ$ [14], $95\text{--}97^\circ$ [15]). – UV.: λ_{\max} : 225 (4,42), 264 (3,76), 302 (4,22); λ_{\min} : 250,5 (3,69), 291 (3,15). – IR. (CCl_4): 1700 (C=O), 1600 (Aromat), 1338, 1300 (CH_3), 1250, 1190 (C–O), 950, 860. – NMR. (60 MHz, CCl_4): 8,10–7,50 (symmetrisches m ; 4 arom. H); 3,73 (s ; H an C(3)); 1,67 (s ; CH_3 an C(2)). – MS.: 188 (M^+ , 52), 173 ($M^+ - \text{CH}_3$, 100), 160 ($M^+ - \text{CO}$, 80), 131 (52), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$, 56), 89 (74), 76 (67).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_8$ (188,18) Ber. C 70,20 H 4,28% Gef. C 69,96 H 4,10%

2.5. Umlagerung von (2-Acetyl-3,5-dimethoxyphenyl)-propargyläther (**5**). Übliche Umsetzung von **5** mit NaMSM ergab je nach Ansatz die Produkte **23**, **24**, **25** und **26** in wechselnder Zusammensetzung: a) 100 Min.: 17% **23**, Spuren von **24** und 26% Ausgangsmaterial; b) nach 40 Min. Reaktionsdauer: 15% **24**, 6% des Epoxids **25** und 31% Ausgangsmaterial; c) mit *ca.* 1,2 Äquivalenten NaMSM nach 40 Min.: 17% **26** und 16% des Epoxids **25**. In allen Fällen traten noch *ca.* 5% einer nicht identifizierten Verbindung auf, die nicht von **25** abgetrennt werden konnte.

6,8-Dimethoxy-3-methyl-1-benzoxepin-5(2H)-on (23). Empfindliches schwach gelbes Öl, das sich unter Destillationsbedingungen ($140^\circ/0,005$ Torr) zersetzt. – UV.: λ_{\max} : 239 (4,07), 308 (3,86); λ_{\min} : 268 (3,38). – IR. (CCl_4): 1670 (C=O), 1650 (C=C), 1610, 1580 (Aromat), 1280, 1220, 1205, 1160, 1120, 1060 (C–O). – NMR. (100 MHz, CCl_4): 6,15 und 6,04 (je d ; $J(7,9) = 2$ Hz, je H an C(7) und C(9)); 5,93 (g ; $J(4, \text{CH}_3) = 2$ Hz, H an C(4)); 4,43 (s ; 2H an C(2)); 3,74 (s ; 2 OCH_3); 1,84 (br. s , CH_3 an C(3)). – MS.: 234 (M^+ , 100), 219 ($M^+ - \text{CH}_3$, 21), 218 (24), 205 (52), 191 ($M^+ - \text{CH}_3 - \text{CO}$, 92).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (234,25) Ber. C 66,65 H 6,02% Gef. C 66,02 H 6,16%

5,7-Dimethoxy-2-methyl-1,4-naphthochinon (24). Aus Chloroform/Hexan gelbe Nadeln vom Smp. $144,0\text{--}144,7^\circ$ (Lit.: $146,5^\circ$ (Äther) [16]). – UV.: λ_{\max} : 264,5 (4,28), 401 (3,63); λ_{\min} : 227 (3,91), 301,5 (2,57). – IR. (CHCl_3): 1660 (C=O), 1635 (C=C), 1600, 1570 (Aromat), 1362, 1315 (CH_3), 1280, 1160 (C–O). – NMR. (100 MHz, CDCl_3): 7,27 und 6,75 (je d ; $J(6,8) = 2$ Hz, je H an C(6) und C(8)); 6,72 (g ; $J(3, \text{CH}_3) = 2$ Hz, H an C(3)); 4,00 und 3,98 (je s ; je OCH_3 an C(5) und C(7)); 2,16 (d ; $J(\text{CH}_3, 3) = 2$ Hz, CH_3 an C(2)). Doppelresonanzexperiment: bei der Einstrahlung bei 2,12 ppm bricht das Signal bei 6,72 ppm zu einem gut abgetrennten s zusammen; umgekehrt erscheint bei 2,16 ppm ein s , wenn bei 6,69 ppm eingestrahlt wird. – MS.: 232 (M^+ , 100), 215 (12), 203 (49), 174 (20), 161 (20), 134 (21), 106 (29).

3-Hydroxy-5,7-dimethoxy-2-methyl-1,4-naphthochinon (26). Aus Chloroform gelbe Kristalle vom Smp. $207,1\text{--}207,8^\circ$. – UV.: λ_{\max} : 267,5 (4,19), 300,5 (4,16), 372,5 (3,65); λ_{\min} : 246,5 (3,97), 280 (4,01), 342,5 (3,52); $\lambda_{\text{Schulter}}$: 225 (4,18). – IR. (CHCl_3): 3450 (OH), 1650 (C=O), 1600 (Aromat), 1390, 1355 (CH_3), 1160 (C–O). – NMR. (100 MHz, d_6 -DMSO): 7,06 und 6,83 (je d ; $J(6,8) = 2$ Hz,

⁸⁾ Die Signale der Aromatenprotonen konnten im Falle der Verbindungen **31** und **32** (vgl. 3.7.) aufgrund der unterschiedlichen Kopplungskonstanten der je zueinander *meta*-ständigen Protonenpaare ($J(8,6) = 2$ Hz, $J(9,7) = 1,5$ Hz) zugeordnet werden. In den NMR.-Spektren von **31** oder **32** analogen, hier beschriebenen Verbindungen, wo dieser Unterschied nicht auftritt, erfolgt die Zuordnung durch Vergleich der Signalstellen.

je H an C(6) und C(8)); 3,92 (s; 2 OCH₃); ca. 3,5 (sehr br. s; OH); 1,87 (s; CH₃ an C(2)). Bei Zugabe von Deuteriumoxid verschwindet das Signal bei 3,5 ppm. – MS.: 248 (M⁺, 100), 233 (M⁺ – CH₃, 7), 230 (12), 220 (M⁺ – CO, 25), 219 (27), 202 (24), 191 (15), 177 (31).

C₁₉H₁₂O₅ (248,23) Ber. C 62,90 H 4,87% Gef. C 62,93 H 5,07%

5,7-Dimethoxy-2-methyl-2,3-epoxy-1,4-naphthochinon (**25**). Verunreinigt mit ca. 30% einer nicht identifizierten Verbindung. – NMR. (60 MHz, CDCl₃) (nur Signale von **25** aufgeführt): 6,90 und 6,60 (je *d*; *J*(6,8) = 2 Hz, je H an C(6) und C(8)); 3,90 (s; 2 OCH₃); 3,62 (s; H an C(3)); 1,63 (s; CH₃ an C(2)). – MS.: 248 (M⁺, 100).

2.6. Umlagerung von (2-Acetyl-4-chlorphenyl)-propargyläther (**6**). Übliche Umsetzung von **6** mit NaMSM gab nach Reaktionsdauern von 12–20 Min. die Produkte **27** und **28**, bzw. die Folgeprodukte **29** und **30**. Die Gesamtausbeute betrug maximal 20%.

7-Chlor-3-methyl-1-benzoxepin-5(2H)-on (**27**). Schwach gelbliches Öl vom Sdp. 110°/0,005 Torr, verunreinigt mit ca. 10% **28**, das sich nicht vollständig abtrennen liess. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 7,92 (*d*; *J*(6,8) = 3 Hz, H an C(6)); 7,38 (*d* × *d*; *J*(8,9) = 9 Hz, *J*(8,6) = 3 Hz, H an C(8)); 7,00 (*d*; *J*(9,8) = 9 Hz, H an C(9)); 6,30 (br. s; H an C(4)); 4,62 (s; 2H an C(2)); 2,06 (br. s; CH₃ an C(3)).

7-Chlor-3-methyl-3,4-epoxy-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-on (**28**). Aus Äthanol farblose Kristalle vom Smp. 136,6–137,3°. UV.: λ_{max}: 251 (3,83), 325 (3,42); λ_{min}: 240 (3,74), 280 (2,50). – IR. (CHCl₃): 1670 (C=O), 1605 (Aromat), 1475, 1280 (C–O). – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 7,75 (*d*; *J*(6,8) = 3 Hz, H an C(6)); 7,38 (*d* × *d*; *J*(8,9) = 9 Hz, *J*(6,8) = 3 Hz, H an C(8)); 6,94 (*d*; *J*(8,9) = 9 Hz, H an C(9)); 4,35 (s; 2H an C(2)); 3,65 (s; H an C(3)); 1,56 (s; CH₃ an C(3)). – MS.: 226 (M⁺, 24), 224 (M⁺, 71), 195 (8), 181 (14), 167 (45), 154 (100), 126 (48).

6-Chlor-2-methyl-1,4-naphthochinon (**29**). Im Gemisch mit ca. 30% **30**. – NMR. (100 MHz, CDCl₃) (nur Signale von **29** aufgeführt): 8,15–7,60 (*m*; 3 arom. H); 6,86 (*q*; *J*(3, CH₃) = 2 Hz, H an C(3)); 2,21 (*d*; *J*(CH₃, 3) = 2 Hz, CH₃ an C(2)).

7-Chlor-3-methyl-2,3-epoxy-2,3-dihydro-1,4-naphthochinon (**30**). Aus Äthanol farblose Kristalle vom Smp. 113,0–113,5°. – UV.: λ_{max}: 232 (4,44), 267 (3,86), 304 (3,23); λ_{min}: 255 (3,80), 296 (3,20). – IR. (CCl₄): 1695 (C=O), 1595 (Aromat), 1323, 1300, 1270 (C–O), 950, 860. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 7,92 (*d*; *J*(7,8) = 8 Hz, H an C(8)); 7,85 (*d*; *J*(5,7) = 2 Hz, H an C(5)); 7,64 (*d* × *d*; *J*(7,8) = 8 Hz, *J*(5,7) = 2 Hz, H an C(7)); 3,82 (s; H an C(3)); 1,69 (s; CH₃ an C(2)). – MS.: 224 (M⁺, 27), 222 (M⁺, 76), 209 (M⁺ – CH₃, 29), 207 (M⁺ – CH₃, 88), 194 (18), 139 (24), 131 (41), 123 (49), 110 (31), 75 (55), 43 (100).

C₁₁H₇ClO₃ (222,62) Ber. C 59,34 H 3,16 Cl 15,92% Gef. C 59,06 H 2,88 Cl 15,63%

2.7. Umlagerung von (2-Propionylphenyl)-propargyläther (**7**). Nach einer Reaktionsdauer von 5–7 Min. erhielt man 3% 4-Methyl-3-methyliden-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-on (**31**), 67–72% 3,4-Dimethyl-1-benzoxepin-5(2H)-on (**32**) und 2–4% 2,3-Dimethyl-1,4-naphthochinon (**33**); die beiden letztgenannten Verbindungen liessen sich nur schlecht voneinander trennen.

4-Methyl-3-methyliden-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-on (**31**). Schwach gelbliches Öl von Sdp. 80°/0,008 Torr. – UV.: λ_{max}: 245,5 (3,92), 296,5 (3,38); λ_{min}: 228 (3,65), 274,5 (2,96). – IR. (CCl₄): 1695 (C=O), 1605 (Aromat), 1480, 1460 (CH₂, CH₃), 1285, 1210, 1025 (C–O), 965, 905. – NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,79 (*d* × *d*; *J*(6,7) = 8 Hz, *J*(6,8) = 2 Hz, H an C(6)); 7,35 (*t* × *d*; *J*(8,7) = *J*(8,9) = 8 Hz, *J*(8,6) = 2 Hz, H an C(8)); 7,05 (*t* × *d*; *J*(7,6) = *J*(7,8) = 8 Hz, *J*(7,9) = 1,5 Hz, H an C(7)); 6,98 (*d* × *d*; *J*(9,8) = 8 Hz, *J*(9,7) = 1,5 Hz, H an C(9)); 4,96 (s mit FS; 2H an C(1')); 4,81 und 4,55 (je *AB-d* mit FS; *J*(gem) = 13 Hz, je ein H an C(2)); 3,79 (*q* mit FS; *J*(4, CH₃) = 7 Hz, H an C(4)); 1,36 (*d*; *J*(CH₃, 4) = 7 Hz, CH₃ an C(4)). – MS.: 188 (M⁺, 75), (M⁺ – CH₃, 32), 159 (11), 145 (34), 131 (12), 121 (C₇H₅O₂⁺, 84), 92 (32), 43 (100).

C₁₂H₁₂O₂ (188,22) Ber. C 76,57 H 6,42% Gef. C 76,66 H 6,64%

3,4-Dimethyl-1-benzoxepin-5(2H)-on (**32**). Gelbliches Öl von Sdp. 90°/0,005 Torr, verunreinigt mit 2% 2,3-Dimethyl-1,4-naphthochinon (**33**) (Identifizierung durch GC. mit authentischem Material), das nicht abgetrennt werden konnte. – UV.: λ_{max}: 270,5 (3,97), 325 (3,41); λ_{min}: 229,5 (3,56), 302 (3,24). – IR. (CCl₄): 1650 (C=O), 1605 (Aromat), 1480, 1450 (CH₃), 1315. – NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,85 (*d* × *d*; *J*(6,7) = 9 Hz, *J*(6,8) = 2 Hz, H an C(6)); 7,25 (*t* × *d*; *J*(8,7) ≈ *J*(8,9) = 8 Hz, *J*(8,6) = 2 Hz, H an C(8)); 6,94 (*t* × *d*; *J*(7,8) ≈ *J*(7,6) ≈ 8,5 Hz, *J*(7,9) = 1,5 Hz,

H an C(7)); 6,84 ($d \times d$; $J(9,8) = 8$ Hz, $J(9,7) = 1,5$ Hz, H an C(9)); 4,53 (s ; 2H an C(2)); 2,00 (s ; CH₃ an C(3)); 1,87 (s ; CH₃ an C(4)); die Zuordnung der Methylsignale erfolgte aufgrund der grösseren Verschiebung des 1,87 ppm-Signals relativ zu derjenigen des Signals bei 2,00 ppm bei Zugabe von Eu(fod)₃-Reagens. – MS.: 188 (M^+ , 100), 173 ($M^+ - \text{CH}_3$, 27), 159 (25), 145 (58), 94 (40). C₁₂H₁₂O₂ (188,22) Ber. C 76,57 H 6,42% Gef. C 76,30 H 6,38%

2.8. Umlagerung von (2-Dihydrocinnamoyl-phenyl)-propargyläther (8). Nach einer Reaktionsdauer von 5–10 Min. erhielt man ca. 8% **34** und 80% **35**; bei längerer Reaktionsdauer (ca. 15 Min.) konnte ausschliesslich das Chinon **36** in einer Ausbeute von 85% isoliert werden.

4-Benzyl-3-methyliden-3,4-dihydro-1-benzoxepin-5-on (**34**). Farblose Öl vom Sdp. 130°/0,005 Torr; Reinheit ca. 85% (GC.). – NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,77 ($d \times d$; $J(6,7) = 7$ Hz, $J(6,8) = 2$ Hz, H an C(6)); 7,37 ($t \times d$; $J(8,7) = J(8,9) = 8$ Hz, $J(8,6) = 2$ Hz, H an C(8))⁹⁾; 7,20–6,85 (m ; H an C(7) und C(9) und 5 andere arom. H); 4,96 (m mit FS; 2H an C(1')); 4,72 und 4,52 (je br. $AB-d$; $J(\text{gem}) = 15$ Hz, 2H an C(2)); 4,00 (br. t ; $J(4, \text{CH}_2) = 7$ Hz, H an C(4)); 3,39 ($AB-d \times d$; $J(\text{gem}) = 14$ Hz, $J(\text{CH}_2, 4) = 7$ Hz, 1H von CH₂ an C(4)); 2,99 ($AB-d \times d$; $J(\text{gem}) = 14$ Hz, $J(\text{CH}_2, 4) = 8$ Hz, 1H von CH₂ an C(4)).

4-Benzyl-3-methyl-1-benzoxepin-5(2H)-on (**35**). Schwach gelbliches Öl vom Sdp. 140°/0,005 Torr. – UV.: λ_{max} : 264,5 (3,99), 326 (3,42); λ_{min} : 234 (3,61), 302 (3,23). – IR. (CCl₄): 1650 (C=O), 1605, 1500 (Aromat), 1480, 1450 (CH₂, CH₃), 1312. – NMR. (100 MHz, CCl₄): 7,88 ($d \times d$; $J(6,7) = 8$ Hz, $J(6,8) = 2$ Hz, H an C(6)); 7,34 ($t \times d$; $J(8,7) = J(8,9) = 8$ Hz, $J(8,6) = 2$ Hz, H an C(8)); 7,25–7,00 (m ; H an C(7) und 5 andere arom. H); 6,92 (br. d ; $J(9,8) = 8$ Hz, H an C(9)); 4,58 (s ; 2H an C(2)); 3,76 (s ; CH₂ an C(4)); 2,04 (s ; CH₃ an C(3)). – MS.: 264 (M^+ , 100), 249 ($M^+ - \text{CH}_3$, 27), 221 (26), 187 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 37), 173 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 22), 128 (36), 121 (C₇H₅O₂⁺, 92), 91 (C₆H₅CH₂⁺, 61).

C₁₈H₁₆O₂ (264,32) Ber. C 81,79 H 6,10% Gef. C 81,87 H 5,90%

2-Benzyl-3-methyl-1,4-naphthochinon (**36**). Aus Äthanol gelbe Kristalle vom Smp. 106,0–107,3° (Lit.: 106–108 [17]). – UV.: λ_{max} : 246,5 (4,26), 267,5 (4,19), 327 (3,46); λ_{min} : 228 (3,95), 255 (4,13), 293 (3,19); $\lambda_{\text{schulter}}$: 260 (4,18). – IR. (CHCl₃): 1665 (C=O), 1622 (C=C), 1600, 1498 (Aromat), 1335, 1295 (C–O), 975. – NMR. (100 MHz, CCl₄): 8,10 und 7,68 (je schmales m ($AA'BB'$ -System); 4 arom. H); 7,23 (s mit FS; 5 arom. H); 4,04 (s ; CH₂ an C(2)); 2,26 (s ; CH₃ an C(3)). – MS.: 262 (M^+ , 27), 247 ($M^+ - \text{CH}_3$, 100), 118 (8), 115 (9), 91 (C₆H₅CH₂⁺, 9), 76 (C₆H₅⁺, 16).

C₁₈H₁₄O₂ (262,30) Ber. C 82,42 H 5,37% Gef. C 82,35 H 5,58%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. G. Powell & L. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 53, 811 (1931); O. Dann & W.-D. Arndt, Liebigs Ann. Chem. 587, 38 (1954); G. Fontaine, Ann. Chim. (Paris) 1968, 179.
- [2] J. H. P. Tyman & R. Pickles, Tetrahedron Letters 1966, 4993; C. Paulmier, J. Morel, D. Semard & P. Pastour, Bull. Soc. chim. France 1973, 2434.
- [3] H. Hofmann, Angew. Chem. 77, 864 (1965); H. Hofmann & H. Westernacher, Chem. Ber. 102, 205 (1969).
- [4] D. N. Reinhoudt & C. G. Kouwenhoven, Tetrahedron Letters 1972, 5203.
- [5] M. Müllly, J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 58, 610 (1975).
- [6] W. D. Cotterill, R. Livingstone & M. V. Walshaw, J. chem. Soc. (C) 1970, 1758.
- [7] I. Iwai & J. Ide, Chem. pharm. Bull. (Tokyo) 10, 926 (1962).
- [8] O. Červinka, O. Bělovský & P. Adámek, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 30, 3462 (1965).
- [9] G. A. Reynolds & J. A. VanAllan, J. heterocycl. Chemistry 6, 375 (1969).
- [10] J. Heiss, K. P. Zeller & A. Rieker, Org. Mass Spectrom. 2, 1325 (1969).
- [11] P. Hill & W. F. Short, J. chem. Soc. 1937, 260.
- [12] M. Müllly, J. Zsindely & H. Schmid, Chimia 28, 62 (1974).
- [13] H. Hofmann & H.-J. Haberstroh, Liebigs Ann. Chem. 1973, 2032; H. Hofmann & P. Hofmann, Chem. Ber. 106, 3571 (1973).
- [14] E. Zavarin, J. org. Chemistry 23, 47 (1958).

⁹⁾ Vgl. Fussnote 8).

- [15] V. M. Clark, D. W. Hutchinson, G. W. Kirby & A. Todd, J. chem. Soc. 1961, 715.
 [16] H. Schmid & M. Burger, Helv. 35, 928 (1952).
 [17] L. F. Fieser & R. H. Brown, J. Amer. chem. Soc. 71, 3609 (1949).
 [18] E. Winterfeldt in H. G. Viehes 'Chemistry of Acetylenes', M. Dekker, New York 1969, p. 267.
 [19] I. Iwai in B. S. Thyagarajans 'Mechanism of Molecular Migrations', Interscience Publishers, New York 1969, Vol. 2, p. 73.
 [20] C. Rivalle, E. Bisagni & J. André-Louisfert, Tetrahedron 30, 3193 (1974).
 [21] J. S. Davies, V. H. Davies & C. H. Hassall, J. chem. Soc. (C) 1969, 1873.
 [22] N. D. Epiotis, S. Sarvanen, D. Bjorkquist, L. Bjorkquist & R. Yates, J. Amer. chem. Soc. 96, 4075 (1974).
 [23] P. Salomaa & P. Nissi, Acta chem. Scand. 21, 1386 (1967).
 [24] H. L. Goering & R. R. Jacobson, J. Amer. chem. Soc. 80, 3277 (1958).
 [25] S. Marcinkiewicz, J. Green & P. Mamalis, Tetrahedron 14, 208 (1961).
 [26] E. J. Corey & M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 866 (1962).
 [27] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
 [28] a) G. Wittig, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 88 (1924); b) M. Nencki & E. Stoerber, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1768 (1897).
 [29] A. Marszák-Fleury, Ann. Chim. (Paris) 3, 656 (1958).
 [30] R. Greenwald, M. Chaykovsky & E. J. Corey, J. org. Chemistry 28, 1128 (1963).

71. Ringschlüsse an Chinonylmethanfarbstoffen und analogen Merocyaninen

4. Mitteilung [1]

Dihydro-anthracenophenazinone

von Dieter Schelz und Martin Priester

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(6. X. 75)

Dihydro-anthracenophenazinones (Cyclization of Quinonylmethane Dyes, 4th Communication. – *Summary.* Substituted dihydroanthraceno[1,2-*b*]phenazinones were synthesized by reaction of 1-alkyl-2,3-dimethyl-quinoxalium-perchlorates with dichloro- or tetrachloro-1,4-anthraquinone and cyclization of the intermediate quinoxalylidenemethyl-1,4-anthraquinones. The tetrachloro derivative of 1,4-anthraquinone obtained by chlorination in boiling acetic acid in the presence of iodine is identified to be the 2,3,6,9-isomer. The properties of the dihydroanthraceno[1,2-*b*]phenazinones are discussed. The visible, mass, and some ¹H-NMR. spectra are given.

Substituierte 6,9-Dihydroanthraceno[1,2-*b*]phenazin-6-one **3** lassen sich in Analogie zu den früher beschriebenen Naphthophenazinon-Derivaten [2] [3] aus den substituierten 1,4-Anthraquinonen **1a** und **1b** durch Ringschluss der Zwischenstufen **2** gewinnen (*Schema*). Nachdem bereits in anderem Zusammenhang über ein Beispiel **3** berichtet wurde [1], sollen hier fünf weitere Anthracenophenazinone zur Charakterisierung dieser Substanzklasse diskutiert werden (Tabelle 1).

Der Strukturbeweis für das erstmals beschriebene **1b** stützt sich auf den Vergleich der ¹H-NMR.-Spektren von **1a**, **1b**, **2e** und **3d** mit denen entsprechend substituierter Derivate des Naphthalins (Tabelle 2). Das ¹H-NMR.-Spektrum von **1a** zeigt ein Singulett für die magnetisch äquivalenten Protonen an C(5) und C(10) und ein Multiplett für die vier restlichen aromatischen Protonen, das Spektrum von **1b**