

magnesiumbromid bildet sich 2,2-Diphenylbenzo-1,3-dioxolan (4) [2]. Diese Reaktion läßt sich zur Darstellung von Brenzcatechin-ketalen mit gleichen oder verschiedenen Resten an C-2 verwenden.

Das NMR-Spektrum von (2) in Acetonitril zeigt ein Multiplett bei 8,12 ppm und ein schwach aufgespaltenes Dublett bei 8,70 ppm (Tetramethylsilan als interner Standard). Relativ zum NMR-Spektrum von (1) sind im Spektrum von (2) alle Protonensignale nach schwächeren Feldern verschoben: Für die orthoständigen Protonen am Phenylrest beträgt die Verschiebung nach schwächeren Feldern 1,0 ppm, für die Protonen des anellierten Benzolrings, die zusammen mit den m- und p-Protonen des Phenylrestes ein Multiplett ergeben, beträgt sie etwa 1,2 ppm.

Analog zur Synthese von (2) konnten wir Naphtho[2,3]-2-phenyl-1,3-dioxolum-fluoroborat (Fp = 182–187 °C) erhalten, das sich chemisch sehr ähnlich wie (2) verhält.

Eingegangen am 19. Juli 1965 [Z 32]

[1] W. R. H. Hurtley u. S. Smiles, J. chem. Soc. (London) 1926, 1821; L. Soder u. R. Wizinger, Helv. chim. Acta 42, 1733 (1959); D. Leaver u. W. A. H. Robertson, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 252; E. Klingsberg, J. Amer. chem. Soc. 84, 3410 (1962); E. Campaigne u. R. D. Hamilton, J. org. Chemistry 29, 2877 (1964).

[2] S. McElvain u. I. Venerable, J. Amer. chem. Soc. 72, 1661 (1950).

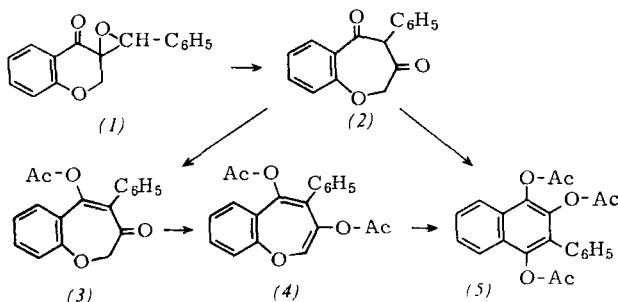
Synthese von 4-Arylbenzo[b]oxepin-Verbindungen und deren Umlagerung in Naphthalin-Derivate

Von Dr. Hans Hofmann

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Bei der Behandlung von Spiro-[4-chromanon-3,2'-(3'-phenyloxiran)] (1) [1] mit konz. Schwefelsäure oder mit Bortrifluorid-Äther in Benzol, oder bei der Adsorption von (1) an Aluminiumoxyd („sauer“, Aktivitätsstufe 1) entsteht mit 75 % Ausbeute 4-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[b]oxepin-3,5-dion (2), Fp = 99–101 °C, das man durch Eingießen in Eiswasser oder Abdampfen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Methanol isoliert.

Dem IR-Spektrum (in KBr oder Nujol) und NMR-Spektrum [2] (in CDCl₃) zufolge liegt (2) sowohl im festen Zustand, als auch in unpolaren Lösungsmitteln als Diketon (2) vor und nicht als Dihydroxy-benzo[b]oxepin. Beim Acetylieren von (2) mit Acetanhydrid in Pyridin bei 20 °C entsteht 5-Acetoxy-4-phenyl-2,3-dihydrobenzo[b]oxepin-3-on (3), Fp



= 125 bis 127 °C, das bei weiterer Acetylierung (Acetanhydrid in Pyridin, 24 Std. bei 86–87 °C) 3,5-Diacetoxy-4-phenylbenzo[b]oxepin (4), Fp = 133,5 bis 135 °C, ergibt.

Bei 8-stündigem Erhitzen mit Natriumacetat in Acetanhydrid unter Rückfluß gehen (2), (3) und (4) mit guter Ausbeute in 1,2,4-Triacetoxy-3-phenylnaphthalin (3) über.

In Anlehnung an die von E. Vogel et al. [4] gefundene Oxepin-Benzoloxid-Valenztautomerie wird angenommen, daß aus (2) und (4) durch Valenztautomerie und aus (3) durch Protonenentzug ein 4,10-Dihydronaphthalin-4,10-epoxid entsteht, das unter Acetylierung in (5) übergeht [5].

Die gleiche Reaktionsfolge wurde mit Spiro-[7-methoxychroman-4-on-3,2'[3'-(3,4-dimethoxyphenyl)-oxiran]] [1] durchgeführt.

Eingegangen am 20. Juli 1965 [Z 29]

[1] O. Dann u. H. Hofmann, Chem. Ber. 95, 1446 (1962).

[2] Dr. H. Friebolin, Freiburg, danke ich für die NMR-Messungen.

[3] D. Radulescu u. Ch. Gheorgiu, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 186 (1927).

[4] E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 609.

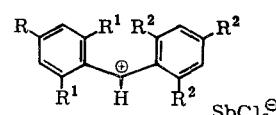
[5] Ähnlich haben R. Huisgen, E. Laschtuvka, I. Ugi u. A. Kammermeier, Liebigs Ann. Chem. 630, 128 (1960), die Umwandlung von Benzo[d]oxepin-2,4-dicarbonsäure in 2-Hydroxy-3-naphthoësäure formuliert.

Synthese und Reaktionen von Diarylmethyl-Carboniumionen [1]

Von Priv.-Doz. Dr. H. Volz und Dipl.-Chem. H. W. Schnell

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Durch Umsetzung von Diarylmethylchloriden mit SbCl₅ bei Raumtemperatur unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß [2] wurden die Diarylmethyl-Carboniumsalze (1)–(4) dargestellt, die man durch Absaugen isoliert.



R	R ¹	R ²	Farbe	Zers.-P. [°C]	λ_{\max} [mμ] in CH ₃ NO ₂
(1)	H	H	kanariengelb	97–99	453
(2)	CH ₃	H	gelb	86–87	459
(3)	CH ₃	H	karmirrot	72–74	465
(4)	CH ₃	CH ₃	rotviolett	110–111	522

Alle Salze geben befriedigende C-, H- und Cl-Analysenwerte und reagieren mit Cyclohepta-1,3,5-trien zum entsprechenden Diarylmethan und Tropylium-hexachloroantimonat [3]. Die Salze (1), (2) und (3) sind sehr feuchtigkeitsempfindlich, während (4) an der Luft mehrere Stunden beständig ist (Abschirmung des positiven Zentrums durch die orthoständigen Methylgruppen).

Im ¹H-NMR-Spektrum [4] zeigen die Salze (3) und (4) in CH₂Cl₂ mit Tetramethylsilan als innerem Standard folgende Signale (δ-Skala):

(3): -9,68 (Proton am Carbonium-C-Atom), -7,84, -7,69, -7,33 (Phenylringprotonen), -7,17 (Mesitylenringprotonen), -2,58 (Methylprotonen);

(4): -9,69 (Proton am Carbonium-C-Atom), -7,15 (Mesitylenringprotonen), -2,50 und -2,43 (Methylprotonen mit den relativen Intensitäten 1:2). Die Methylprotonensignale von (4) zeigen zwischen -60 und +90 °C keine Änderung.

Die IR-Spektren der Salze (in Nujol, Kel-F, Hexachlorbutadien) zeigen eine starke Intensivierung der C=C-Schwingungen, eine Intensitätsverminderung und Verschiebung nach höheren Frequenzen im γ -Schwingungsbereich und im CsBr-Bereich eine breite und sehr intensive Bande bei 339 cm^{-1} (asymmetrische Valenzschwingungsbande des SbCl_6^-).

Durch Umsetzung mit den entsprechenden Di- und Triarylmethylchloriden in CCl_4 und CHCl_3 und Ausbeutebestimmung der Produkte wurden die Acceptorstärken der Carbeniumionen für Chlorid-Ionen ermittelt. Sie nehmen in der Reihenfolge Triphenylmethyl $^+$ < (4) < (1), (2) < (3) zu. Bei der Reaktion von (4) mit Triphenylchlormethan in CHCl_3 stellt sich ein Gleichgewicht ein, das zu 66–69 % auf der Seite des Triphenylmethyl-hexachloroantimonates liegt. Mit Triphenylmethyl-äthyläther reagiert (1) unter Bildung von Benzhydryl-äthyläther. Die Reaktion von (1) mit Wasser oder 2 N NaOH liefert als Hauptprodukt Dibenzhydryläther, daneben bilden sich Benzhydrylchlorid [innere Rückkehr des Chlorid-Ions] sowie Benzophenon und Diphenylmethan [Hydridübertragung zwischen Benzhydrol und (1)]. Schüttelt man die in wasserfreiem Benzol suspendierten Salze mit Wasser oder 2 N NaOH, so erhält man aus (1) und (3) die Diarychlormethan-Verbindung als Hauptprodukt neben Bis-(diaryl-methyl)-äther (Grenzflächeneffekt). Das Salz (4) liefert unter den gleichen Bedingungen nur Dimesitylcarbinol. Mit Aromaten ($R'-C_6H_5$) reagiert (1) bei Raumtemperatur unter Friedel-Crafts-Alkylierung in p-Stellung zum Rest R' ; Ausbeuten: $R' = \text{H}$: 22–29 %, $R' = \text{CH}_3$: 40–42 %, $R' = \text{OCH}_3$: 61–65 %. In Benzol reagiert (1) mit Benzhydrol zu Triphenylmethan (93 %), $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraphenyl-p-xylol (6 %), Benzophenon und Diphenylmethan. Die Umsetzung der Salze mit Äthanol oder Methanol führt zu den Diphenylmethyl-alkyläthern.

Eingegangen am 22. Juli 1965 [Z 38]

[1] 5. Mitteilung über stabile Carbeniumionen. – 4. Mitteilung: H. Volz, Tetrahedron Letters 1964, 1899.

[2] H. Volz, Angew. Chem. 75, 921 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 622 (1963).

[3] H. J. Dauben jr., L. R. Honnen u. K. U. Harmon, J. org. Chemistry 25, 1442 (1960).

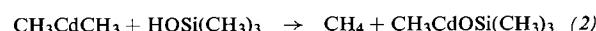
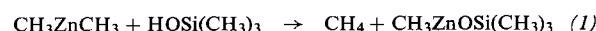
[4] Wir danken Dr. H. A. Brune für die Aufnahme der Spektren.

Heterosiloxane des Zinks und Cadmiums

Von Dr. F. Schindler, Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und cand. chem. U. Krüger

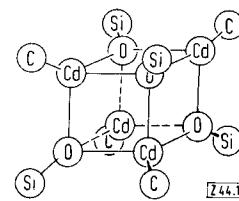
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Durch Umsetzung von Dimethylzink und Dimethylcadmium mit Trimethylsilanol gelang uns die Synthese von Verbindungen mit den bislang unbekannten Struktureinheiten $\text{Si}-\text{O}-\text{Zn}$ und $\text{Si}-\text{O}-\text{Cd}$. In ätherischer Lösung wird schon bei Raumtemperatur rasch und quantitativ Methan entwickelt und anschließend lassen sich durch Vakuumsublimation hohe Ausbeuten an Tetramethylzink- oder Tetramethylcadmo-siloxan [(1) bzw. (2)] isolieren:



Die Verbindungen (1) und (2) bilden farblose Kristalle, die in protonen-inaktiven organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Sie zeigen in solchen Lösungsmitteln überraschenderweise vierfache Molekulargewichte. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (1) in CCl_4 weist nur zwei scharfe Signale der relativen Intensität 1:3 auf. Das gleichartige Spektrum von (2) läßt zusätzlich symmetrisch zum Signal der cadmiumständigen Methylgruppe die Satelliten der $^1\text{H}-\text{C}-^{111}\text{Cd}$ - und $^1\text{H}-\text{C}-^{113}\text{Cd}$ -Kopplungen erkennen. Auf Grund dieser Ergebnisse ist für (1) und (2) eine Cubanstruktur der Punktgruppe $\bar{4}$ zu diskutieren, in der die Metall- und Sauerstoff-

atome in jeweils vierbindigem Zustand die Ecken des – möglicherweise etwas verzerrten – Würfels besetzen.



Coates et al. [1] kamen kürzlich für Alkylzinkalkoxyde RZnOR zu ähnlichen Resultaten. Eine Röntgenstrukturanalyse soll unseren Strukturvorschlag endgültig sichern.

	$[\text{CH}_3\text{ZnOSi}(\text{CH}_3)_3]_4$	$[\text{CH}_3\text{CdOSi}(\text{CH}_3)_3]_4$
Subl.-Temp.	125 °C/1 Torr	135 °C/1 Torr
Zers.-Temp.	150 °C	145 °C
$^1\text{H-NMR}$ [a]		
$\delta(\text{CH}_3\text{Si})$	– 9.5 Hz	– 8.0 Hz
$\delta(\text{CH}_3\text{M})$	+35.0 Hz	+18.2 Hz
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{111}\text{Cd})$	–	±80.5 Hz
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{113}\text{Cd})$	–	±84.0 Hz
IR [b]		
$\nu(\text{Si}-\text{O})$	862 cm^{-1}	869 cm^{-1}
$\nu(\text{Si}-\text{C})$	676 cm^{-1}	680 cm^{-1}
$\nu(\text{M}-\text{C})$	541 cm^{-1}	442 cm^{-1}
$\nu(\text{M}-\text{O})$	437 cm^{-1}	409 cm^{-1}

[a] Bei 60 MHz und 35 °C in CCl_4 mit Tetramethylsilanol als innerem Standard.

[b] In Nujol.

Eingegangen am 4. August 1965 [Z 44]

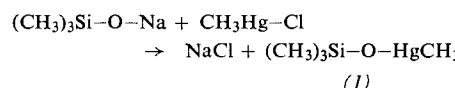
[1] G. E. Coates u. D. Ridley, J. chem. Soc. (London) 1965, 1870.

Trimethylsiloxy-methylquecksilber und Trimethylsiloxy-dimethylthallium

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und Dr. F. Schindler

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Die zur Synthese von Heterosiloxanen des Zinks und Cadmiums angewendete Reaktion der Metalldiorganyle mit Silanolen [1] ist zur Darstellung von Heterosiloxanen zweiwertigen Quecksilbers mit der Gruppierung $\text{Si}-\text{O}-\text{Hg}$ nicht geeignet. Wir fanden aber, daß dieser Verbindungstyp durch die Umsetzung von Organoquecksilberhalogeniden mit Alkalisisolanolaten in Tetrahydrofuran (1 Std. bei 65 °C) leicht zugänglich ist:



Die Verbindung (1) bildet farblose sublimierbare Kristalle [2], $F_p = 52^\circ\text{C}$, die in organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich sind und in Benzol einfaches Molekulargewicht zeigen. Dies steht in auffallendem Gegensatz zu den Befunden bei $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{ZnCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{CdCH}_3$, für die jeweils das vierfache Molekulargewicht nachgewiesen wurde. Die Acceptorstärke des Quecksilbers ist offenbar wesentlich geringer als die des Zinks und Cadmiums.

Ähnlich haben wir aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$ und Dimethylthalliumchlorid als erstes Heterosiloxan mit einer $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ -Gruppe das Trimethylsiloxy-dimethylthallium (2) dargestellt:

