

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 ($\text{Fp} = 182-187^\circ\text{C}$) 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).

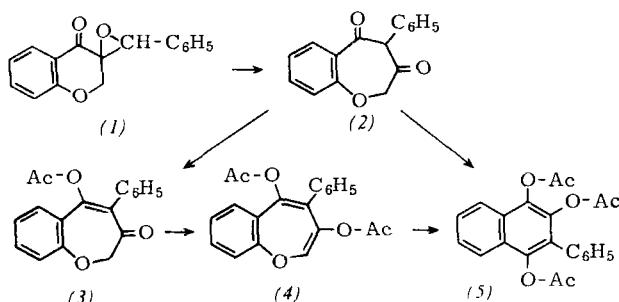
Synthese von 4-Arylbenzo[b]oxepin-Verbindungen und deren Umlagerung in Naphthalin-Derivate

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), $\text{Fp} = 99-101^\circ\text{C}$, 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 CDCl_3) 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 $86-87^\circ\text{C}$) 3,5-Diacetoxy-4-phenylbenzo[b]oxepin (4), $\text{Fp} = 133,5$ 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-Benzoloxyd-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.

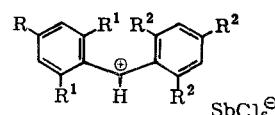
[5] Ähnlich haben R. Huisgen, E. Laschtuvka, I. Ugi u. A. Kammermeier, Liebigs Ann. Chem. 630, 128 (1960), die Umwandlung von Benzo[d]oxepin-2,4-dicarbonsäure in 2-Hydroxy-3-naphthoësäure formuliert.

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 SbCl_5 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} [m μ] in CH_3NO_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 CH_2Cl_2 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 $+90^\circ\text{C}$ keine Änderung.