

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-dioxolium-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. Campagne u. R. D. Hamilton, J. org. Chemistry 29, 2877 (1964).

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

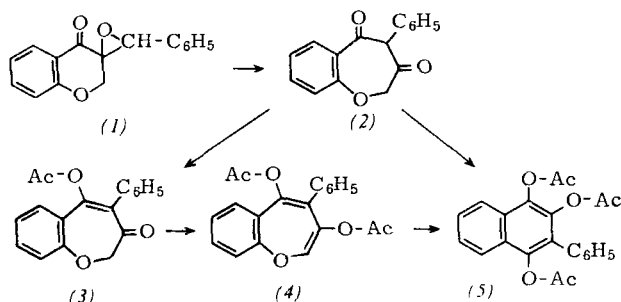
Synthese von 4-Arylbenzo[b]oxepin-Verbindungen und deren Umlagerung in Naphthalin-Derivate

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-Benzoloxyl-Valenztautomerie wird angenommen, daß aus (2) und (4) durch Valenztautomerie und aus (3) durch Protonenentzug ein 4.10-Dihydronaphthalin-4.10-epoxyd entsteht, das unter Acetylierung in (5) übergeht [5].

Die gleiche Reaktionsfolge wurde mit Spiro-{7-methoxychroman-4-on-3.2'-(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. Friebohn, 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.

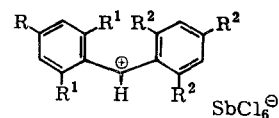
[5] Ähnlich haben R. Huisgen, E. Laschutvka, I. Ugi u. A. Kammermeier, Liebigs Ann. Chem. 630, 128 (1960), die Umwandlung von Benzo[d]oxepin-2.4-dicarbonsäure in 2-Hydroxy-3-naphthoesäure formuliert.

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	H	kanariengelb	97–99	453
(2)	CH ₃	H	H	gelb	86–87	459
(3)	CH ₃	CH ₃	H	karmine	72–74	465
(4)	CH ₃	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.