

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 Carboniumionen 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 Dibenzhydryl-äther, daneben bilden sich Benzhydrylchlorid [innere Rückkehr des Chlorid-Ions] sowie Benzophenon und Diphenylmethan [Hydridübertragung zwischen Benzhydryl und (1)]. Schüttelt man die in wasserfreiem Benzol suspendierten Salze mit Wasser oder 2 N NaOH, so erhält man aus (1) und (3) die Diarylchlormethan-Verbindung als Hauptprodukt neben Bis-(diarylmethyl)-äther (Grenzflächeneffekt). Das Salz (4) liefert unter den gleichen Bedingungen nur Dimesitylcarbinol. Mit Aromaten ($\text{R}'-\text{C}_6\text{H}_5$) reagiert (1) bei Raumtemperatur unter Friedel-Crafts-Alkylierung in p-Stellung zum Rest R' ; Ausbeuten: $\text{R}' = \text{H}$: 22–29 %, $\text{R}' = \text{CH}_3$: 40–42 %, $\text{R}' = \text{OCH}_3$: 61–65 %. In Benzol reagiert (1) mit Benzhydryl zu Triphenylmethan (93 %), $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetraphenyl-p-xylyl (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 Carboniumionen. — 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).

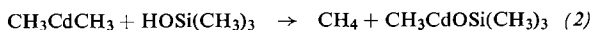
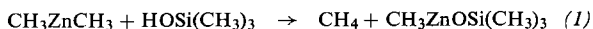
[4] Wir danken Dr. H. A. Brune für die Aufnahme der Spektren.

Heterosiloxane des Zinks und Cadmiums

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

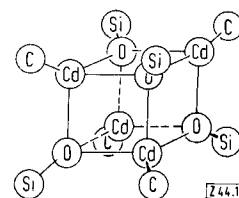
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

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 ^1H -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
^1H -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
$\text{J}(^1\text{H}-\text{C}-^{111}\text{Cd})$	—	± 80.5 Hz
$\text{J}(^1\text{H}-\text{C}-^{113}\text{Cd})$	—	± 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 Tetramethylsilan als innerem Standard.

[b] In Nujol.

Eingegangen am 4. August 1965 [Z 44]

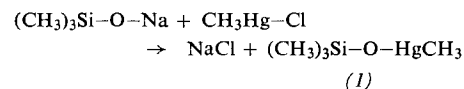
[1] G. E. Coates u. D. Ridley, J. chem. Soc. (London) 1965, 1870.

Trimethylsiloxymethylquecksilber und Trimethylsiloxymethylthallium

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 Metallorganyle 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 Alkalisilanolaten in Tetrahydrofuran (1 Std. bei 65 °C) leicht zugänglich ist:



Die Verbindung (1) bildet farblose sublimierbare Kristalle [2], $\text{Fp} = 52^\circ\text{C}$, 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 $\text{Si}-\text{O}-\text{Tl}$ -Gruppe das Trimethylsiloxymethylthallium (2) dargestellt:

