

Kopplung auf, welche die erwähnte Aufspaltung der Resonanzlinien verursacht^[82].

Besonders umfassend waren die Untersuchungen von *Glaum* und *Marshall*^[107] am Perinaphthenyl-Radikal. Ein Vergleich der beobachteten skalaren und anisotropen Kopplungskonstanten mit berechneten Werten ergab eine gute Übereinstimmung. Der g-Tensor wurde ermittelt: $g_z = g_{\parallel} = 2,00278$ und $g_x = 2,00226$ (z -Achse senkrecht zur Molekülebene). g_z ist etwa gleich dem g-Wert des freien Elektrons, $g_e = 2,00232$. Das eben gebaute Radikal wird in nematisch-flüssigem 4,4'-Bis-(methoxy)azoxybenzol gut orientiert. Seine Ebene liegt im Mittel etwa ebensogut parallel zum Magnetfeld wie die Längsachsen der Lösungsmittelmoleküle.

Herrn Prof. Dr. R. Mecke, dem Direktor des Instituts für Elektrowerkstoffe, danke ich für die Unterstützung unserer Arbeiten an kristallinen Flüssigkeiten. Frau E. Maier bin ich für die Überlassung der Sonderdrucksammlung aus dem Nachlaß ihres Mannes, Herrn Prof. Dr. W. Maier, zu tiefem Dank verpflichtet. Herrn Dr. G. Meier danke ich für anregende Diskussionen und seine Hilfsbereitschaft, Fr. Dr. B. Stark für ihre Mitwirkung bei der Literaturzusammenstellung. Herrn Prof. Dr. H. Sackmann danke ich für Hinweise und die Originale der Abbildungen 2 bis 4. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung.

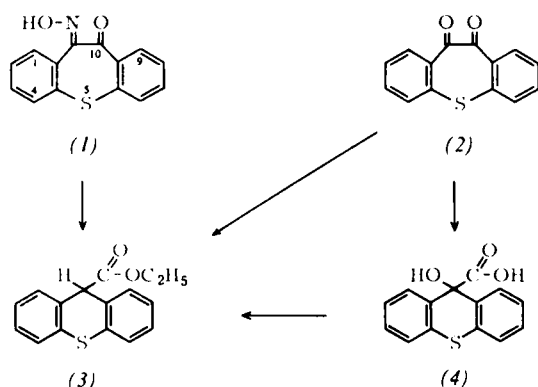
Eingegangen am 18. November 1966,
ergänzt am 31. Oktober 1967 [A 612]

ZUSCHRIFTEN

Säurekatalysierte Ringverengung von 10,11-Dihydrodibenzothiepin-10,11-dion

Von A. Lüttringhaus und G. Creutzburg^[*]

Bei der sauren Hydrolyse von 10,11-Dihydrodibenzothiepin-10,11-dion-monoxim (1) in wäßrigem Äthanol erhielten wir statt des erwarteten Diketons (2) unter Ringverengung und Reduktion mit über 70 % Ausbeute Thioxanthen-9-carbonsäure-äthylester (3). Auf anderem Wege^[1] dargestelltes Diketon (2) geht unter gleichen Bedingungen ebenfalls in (3)



über. Schneller noch als (1) und (2) reagiert unter gleichen Bedingungen die durch normale basenkatalysierte Benzilsäure-Umlagerung aus (2) zugängliche 9-Hydroxy-thioxanthen-9-carbonsäure (4) zu (3).

Der in allen Fällen sich bildende Thioxanthen-9-carbonsäure-äthylester (3) ist mit einem durch Veresterung von authentischer Thioxanthen-9-carbonsäure^[2] erhaltenen Produkt auf Grund gleicher Schmelzpunkte und übereinstimmender IR- und NMR-Spektren identisch (8 aromatische Protonen geben ein Multiplett bei $\tau = 2,6$; ein benzylicches Proton gibt ein Singulett bei $\tau = 4,9$; CH_2 -Quadruplett bei $\tau = 5,8$, $J = 7,5$ Hz; CH_3 -Triplet bei $\tau = 8,9$, $J = 7,5$ Hz; TMS als innerer Standard, in CCl_3).

Keine Reaktion dagegen erfolgt unter gleichen Bedingungen beim 10,11-Dihydrodibenzothiepin-10,11-dion-S,S-dioxid, beim Benzil, beim Phenanthrenchinon und beim 10,11-Dihydro-dibenzo[a,d]cyclohepten-10,11-dion [(2), CH_2 statt S]. Wir werten dies als Beweis dafür, daß das Schwefelatom mit seinen freien Elektronenpaaren am Reaktionsgeschehen beteiligt ist (vgl. dazu^[3]).

Darstellung von (3):

1,45 g 10,11-Dihydrodibenzothiepin-10,11-dion-monoxim (1) werden in 100 ml Äthanol und 30 ml konzentrierter Salzsäure (oder 50-proz. Schwefelsäure) in der Wärme gelöst (Rotfär-

bung) und drei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser scheiden sich beim Abkühlen die farblosen Kristalle von (3) ab. Fp = 100°C (Äthanol/Wasser), Misch-Fp mit authentischem (3): 100°C , Ausbeute 1,1 g (71,4 %). Die Umsetzung von (2) und (4) zu (3) erfolgt analog. Treibt man während der Reaktion einen Stickstoffstrom durch die Lösung in eine eisgekühlte Vorlage mit wenig Wasser, so läßt sich der gebildete Acetaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Fp = 147°C , abfangen.

Eingegangen am 11. November 1967 [Z 641]

[*] Prof. Dr. A. Lüttringhaus und Dr. G. Creutzburg
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] J. Rigaudy u. L. Nedelec, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 236, 1287 (1953); K. Mirwald, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1961; G. Creutzburg, Dissertation, Universität Freiburg, 1966.

[2] E. D. Bergmann u. M. Rabinovitz, J. org. Chemistry 25, 828 (1960).

[3] A. Lüttringhaus, M. Mohr u. N. Engelhard, Liebigs Ann. Chem. 661, 84 (1963); N. Engelhard u. A. Kolb, ibid. 673, 136 (1964).

Darstellung und Eigenschaften eines bicyclischen Diäthylkobalthydrid-Komplexes^[1]

Von J. Ellermann und W. H. Gruber^[*]

Kürzlich berichteten wir über die Synthese spiroheterocyclischer Alkylzinkkomplexe^[2] mit dem im allgemeinen zweimal zweizählig^[3] fungierenden Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan (1)^[4]. Wir fanden jetzt, daß bei der Reduktion von Kobalt(III)-acetylacetonat (2) mit Diäthylaluminium-

