

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

91. Jahrg. Nr. 9

S. 1801—2000

OTTO NEUNHOEFFER und HERBERT HAASE

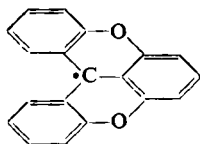
Dioxa-dihydrocöranthryl, ein eingeebnetes Triphenylmethylradikal

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

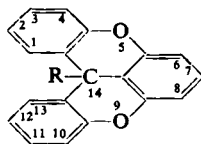
(Eingegangen am 25. April 1958)

Das durch zwei Ätherbrücken in ebener Anordnung stabilisierte Triphenylmethyl ist in Lösung und im kristallisierten Zustand praktisch vollständig dissoziiert.

Die energetische Stabilisierung des Triphenylmethylradikals beruht nach den Arbeiten von E. HÜCKEL¹⁾ auf einem Mesomerieeffekt, dem an sich eine Resonanzenergie zuzuordnen wäre, die zu weitgehender Dissoziation des Hexaphenyläthans ausreichen würde, wenn alle drei Benzolkerne des Triphenylmethyls in einer Ebene liegen würden. Sie sind jedoch nach G. BRIGLEB²⁾ um einen Winkel von ca. 20° aus dieser Ebene herausgedreht, wodurch der Energiegewinn auf Grund der Mesomerie soweit herabgesetzt wird, daß das Dissoziationsgleichgewicht zu Gunsten der Äthanbildung verschoben ist. Eine zwangsläufige Einebnung des Triphenylmethylrestes ergibt sich, wenn an den zu den Methanbindungen *o*-ständigen Kohlenstoffatomen zwei Sauerstoffatome als Ätherbrücken eingebaut werden (I).

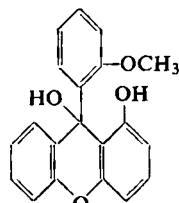


I



II (a-c)

- a: R = H
b: R = OH
c: R = Cl



III

Die Verhältnisse gegenüber dem Triphenylmethyl ändern sich dabei allerdings nicht nur in Beziehung auf die Einebnung des Moleküls, sondern auch hinsichtlich der Zahl der mesomeren Grenzformen, die durch die Möglichkeit von Oxonium-

¹⁾ Z. Physik 83, 632 [1933]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 827 [1937].

²⁾ Naturwissenschaften 31, 504 [1943].

strukturen wesentlich vermehrt werden. Es ist anzunehmen, daß dadurch die Resonanzenergie weiter erhöht wird, wodurch sich das Gleichgewicht zu Gunsten der Dissoziation verschiebt. Außerdem dürfte eine Einebnung zu einer vermehrten Dehnung der Äthanbindung führen, was ebenfalls die Dissoziation begünstigt. Diese Erwartungen wurden durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Die Derivate des 5.9-Dioxa-9.14-dihydro-cöranthrens (IIa) neigen nicht nur stark zur Oxoniumsalzbildung, sondern das freie Radikal zeigt auch keinerlei Neigung zur Äthanbildung.

Die Synthese der durch Ätherbrücken stabilisierten Triphenylmethanderivate gestaltete sich erwartungsgemäß außerordentlich schwierig, da ihre Struktur den Gegebenheiten des Kalottenmodells widerspricht. Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen erwies sich der folgende Weg als durchführbar: Beim Zugeben einer Lösung von 1-Hydroxy-xanthon zum vierfachen Überschuß der Grignard-Verbindung des *o*-Brom-anisols in Äther erhielt man das 1-Hydroxy-9-[*o*-methoxy-phenyl]-xanthidrol-(9) (III). Gab man dagegen umgekehrt einen großen Überschuß der Grignard-Verbindung zu dem 1-Hydroxy-xanthon und erhitzte 6 Stdn. unter Rückfluß, so entstand neben dem alkalilöslichen III eine alkaliumlösliche Verbindung, die durch Kristallisation nicht einwandfrei zu reinigen war. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bildete sich hieraus das 5.9-Dioxa-9.14-dihydro-cöranthren (IIa). Das auf diesem Weg nicht rein darstellbare Zwischenprodukt ist das 5.9-Dioxa-9.14-dihydro-cöranthrol-(14) (IIb). Seine Entstehung bei der Grignard-Reaktion führen wir auf eine Umätherung unter dem Einfluß des Grignard-Reagenzes zurück. Diese ist durchaus denkbar, da die Phenoläther eine gewisse Analogie zu den Estern zeigen, wobei die Mg-Verbindung an der freien phenolischen Hydroxygruppe die Rolle des Alkoholates bei der Umesterung übernommen hat; sterische Gründe begünstigten hierbei den Ablauf der Reaktion.

Bei III ließ sich mit Aluminiumchlorid keine Ätherspaltung erzielen. Auch mit Jodwasserstoffsäure konnten hierbei keine günstigen Resultate erzielt werden. Dagegen bildete sich bei 8stdg. Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 130° in guter Ausbeute das Carbinol IIb, das sich in diesem Fall nach dem Aufarbeiten einwandfrei rein gewinnen ließ und durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ebenfalls in das Methanderivat IIa überging. IIb löst sich schon in verd. Salzsäure mit intensiv violetter Farbe. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff/Eisessig unter Zusatz von Acetylchlorid wurden rote Kristalle einer an der Luft rauchenden Verbindung isoliert, die auf Grund der Analysenwerte der Chlorwasserstoffsäureester (IIc) des Carbinols ist, der jedoch noch ein weiteres Mol. HCl enthält, vermutlich ein Oxoniumsalz bildend. Dieses Mol. HCl ließ sich durch Erhitzen im Vakuum nicht abspalten. Versuche, die Abspaltung mit Pyridin oder Urotropin vorzunehmen, ergaben nach der unvermeidlichen Aufarbeitung in jedem Fall das Carbinol IIb.

Das Hydrochlorid von IIc ist in fast allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Daher ließ es sich auch nicht mit molekularem Silber, Kupferbronze oder Quecksilber zur Reaktion bringen. Dagegen gelang die Reduktion zum freien Radikal in Eisessig/Chlorwasserstoff als Lösungsmittel mit CrCl₂ nach K. ZIEGLER³⁾. Die tief rotviolette

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 448, 249 [1926].

Lösung des Chlorids entfärbt sich hierbei, wobei das Radikal in voluminösen Flocken ausfällt. Da es sehr luftempfindlich ist, mußten diese und die nachfolgenden Operationen in einer geschlossenen Apparatur unter Stickstoff ausgeführt werden. Das Radikal kristallisiert aus Benzol in wohlausgebildeten roten Kristallen. An der Luft wird die etwas violettstichig rote Benzollösung unter Abscheidung des Peroxyds sehr rasch entfärbt. Auch das kristalline Produkt ist in höchstem Maße luftempfindlich. Da die Lösung des Radikals beim Verdünnen dem Beerschen Gesetz gehorcht und auch beim Erwärmen keine Farbvertiefung zu beobachten ist, dürfte nahezu 100-proz. Dissoziation vorliegen. Die Ergebnisse magnetischer Messungen werden zu einem späteren Zeitpunkt bekanntgegeben werden. Das Absorptionsspektrum der benzolischen Lösung weist im Sichtbaren 2 Maxima bei 490 und 580 m μ auf. Es ist bei einem im übrigen ähnlichen Aufbau gegen das Spektrum des Triphenylmethyls (Maxima bei 484 und 516 m μ)⁴⁾ bathochrom verschoben. Auffällig ist die starke Erhöhung der Extinktion, die durch die Vermehrung der Grenzzustände bedingt sein dürfte.

Das in größerer Menge benötigte 1-Hydroxy-xanthon wurde einmal nach der Methode von A. MICHAEL⁵⁾ durch Kondensation von Salicylsäure mit Resorcin, jedoch unter wesentlich verbesserten Versuchsbedingungen dargestellt. Eine weitere Menge wurde durch Umsetzung von 3-Methoxy-diphenyläther-carbonsäure-(2') mit Zinntetrachlorid gewonnen. Hierbei erfolgen Ringschluß und Entmethylierung in einem Arbeitsgang. Die Ausbeute an 1-Hydroxy-xanthon beträgt hierbei ca. 35%, neben etwa 50% 3-Methoxy-xanthon.

Die 3-Methoxy-diphenyläther-carbonsäure-(2') wurde aus *o*-jodbenzoesaurem Natrium und dem Na-Salz des Resorcinmonomethyläthers nach Ullmann erhalten. Die Verwendung der *o*-Jod-benzoesäure gibt wesentlich bessere Ausbeuten als sie von A. v. BAYER⁶⁾ bei der Anwendung von *o*-Chlor-benzoesäure erzielt wurden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Hydroxy-xanthon: a) 100 g Resorcin werden mit 100 g Salicylsäure und 70 g wasserfreiem Zinkchlorid 6 Stdn. eben im Schmelzen erhalten. Die Schmelze wird in Wasser gegossen und mehrfach dekantiert, der Rückstand mit 300 ccm 30-proz. Natronlauge behandelt. Nach einiger Zeit wird das schwerlösliche gelbe Na-Salz des *1-Hydroxy-xanthon*s abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit verd. Säure zersetzt. Ausb. 7–10 g (ca. 5 % d. Th.). Schmp. 147° (aus Äthanol).

b) Der Lösung von 2 g Na in 20 ccm absol. Äthanol setzt man 10 g *o*-Jod-benzoesäure, 10 g Resorcinmonomethyläther und 0.2 g Kupferbronze zu. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abdestillieren des Äthanols 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Dann wird der überschüss. Resorcinmonomethyläther mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 5 g (59 % d. Th.) *3-Methoxy-diphenyläther-carbonsäure*-(2').

2 g vorstehender Säure wurden mit 10 g Zinntetrachlorid 8 Stdn. im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis zersetzt und mit Benzol aufgenommen. Beim Behandeln der Benzollösung mit Natronlauge schied sich das Na-Salz des *1-Hydroxy*-

⁴⁾ L. C. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1673 [1935].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **5**, 91 [1883].

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **372**, 99 [1910].

*xanthon*s ab. Nach dem Zersetzen mit Säure und Umkristallisieren aus Äthanol 0.8 g (46 % d. Th.), Schmp. 147°. Die restlichen Lösungen lassen sich auf 3-Methoxy-xanthon verarbeiten.

1-Hydroxy-9-(o-methoxy-phenyl)-xanthrol-(9) (III): Aus 16 g *o-Brom-anisol* in 100 ccm Äther und 2.5 g Magnesium wird eine Grignard-Lösung hergestellt, wobei man dafür Sorge zu tragen hat, daß die Reaktion nicht zu stürmisch verläuft. Man dekantiert vom nicht gelösten Metall ab und gibt zu der siedenden Grignard-Lösung im Verlauf $\frac{1}{2}$ Stde. 5 g *1-Hydroxy-xanthon*, gelöst in einem Gemisch von 50 ccm Äther und 50 ccm Benzol. Nach weiterem $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Die äther. Lösung wird dann 2 bis 3 mal mit kleinen Portionen 20-proz. Natronlauge durchgeschüttelt, wobei sich das relativ schwerlösliche *Na-Salz von III* ausscheidet, das abgesaugt und mit Essigsäure zerlegt wird. Mikroskopische Kristalle vom Schmp. 159° (Zers.) (aus Petroläther). Ausb. 5 g (66 % d. Th.).

$C_{20}H_{16}O_4$ (320.3) Ber. C 74.99 H 5.03 OCH_3 9.67 Gef. C 74.94 H 5.06 OCH_3 9.7

Die Verbindung ist löslich in Benzol, Äthanol, Äther und mit intensiv roter Farbe in verd. starken Säuren, unlöslich in Wasser. Die äthanol. Lösung zeigt rotviolette Fluoreszenz.

5.9-Dioxa-9.14-dihydro-cöranthrol-(14) (IIb): 4 g *III* wurden mit 40 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr 8 Stdn. auf 130° erhitzt. Die tief rotviolette Lösung wurde mit 400 ccm Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit Ammoniak neutralisiert. Der weiße Niederschlag wurde nach kurzer Zeit abgesaugt. Schmp. 180° (aus Methylcyclohexan). Ausb. 2 g (56 % d. Th.). Die äthanol. Lösung zeigt grünblaue, die Kristalle grüngelbe Fluoreszenz.

$C_{19}H_{12}O_3$ (288.3) Ber. C 79.15 H 4.19 Gef. C 79.28 H 4.08

5.9-Dioxa-9.14-dihydro-cöranthren (IIa): Die Lösung von 1 g *IIb* in 10 ccm Eisessig wurde mit 2 g Zinkstaub 1 Stde. gerührt. Nachdem die anfangs tiefviolette Lösung farblos geworden war, wurde kurz zum Sieden erhitzt und vom Zinkstaub abgesaugt. Das beim Abkühlen ausgeschiedene Produkt wurde je 2 mal aus Eisessig und Äthanol umkristallisiert. Schmp. 128°; leicht löslich in Benzol und Äther, mäßig löslich in Petroläther, Äthanol und Eisessig.

Dieselbe Verbindung wurde erhalten durch Zuffießenlassen einer äther. Lösung der Grignard-Verbindung von *2-Brom-anisol* ($\frac{6}{50}$ Mol) in eine siedende benzolische Lösung von *1-Hydroxy-xanthon* ($\frac{1}{50}$ Mol), wobei nach 6stdg. Erhitzen der in Benzol lösliche, in Natronlauge unlösliche Anteil des Reaktionsproduktes der oben beschriebenen Zinkstaubreduktion unterworfen wurde.

$C_{19}H_{12}O_2$ (272.3) Ber. C 83.80 H 4.44 Gef. C 83.40 H 4.40

Mol.-Gew. (nach BECKMANN in Nitrobenzol) 278

14-Chlor-5.9-dioxa-9.14-dihydro-cöranthren-hydrochlorid (entspr. IIc): 2 g *IIb* wurden in 20 ccm mit HCl gesättigtem Eisessig und 1 ccm Acetylchlorid gelöst. Nach 8stdg. Erhitzen im Bombenrohr auf 65° wurde durch Eiskühlung das rote Chlorid-hydrochlorid zur Abscheidung gebracht; nach dem Absaugen wurde es mit acetylchloridhaltigem Äther gewaschen und sofort in einen Vakuumexsikkator übergeführt. Lösl. in Wasser unter Zersetzung, unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln außer Pyridin. Schmp. 243° (Zers.).

$C_{19}H_{11}ClO_2 \cdot HCl$ (343.2) Ber. C 66.49 H 3.52 Cl 20.66 Gef. C 66.55 H 3.87 Cl 20.73

5.9-Dioxa-9.14-dihydro-cöranthryl (I): 0.5 g *IIc-Hydrochlorid* wurden in 50 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Eisessig gelöst. Lösung und Apparat wurden mittels eines durchgeleiteten Stickstoffstroms vollständig sauerstofffrei gemacht. Dann versetzte man mit soviel einer ca. 5-proz. $CrCl_2$ -Lösung, daß das tief rotviolette Reaktionsgemisch gerade entfärbt wurde. Das in voluminösen Flocken abgeschiedene Radikal wurde unter Stickstoff auf ein Filter übergeführt und mit verd. Salzsäure und Wasser nachgewaschen.

Nach dem Trocknen im warmen Stickstoffstrom wurde mit 25 ccm heißem Benzol vom Filter gelöst. Die Lösung schied beim Abkühlen das Radikal in Form schöner, roter Kristalle aus, die auf dem Filter mit kaltem Benzol und Petroläther gewaschen wurden. Unter Stickstoff abgeschmolzen, ist das 5.9-Dioxa-9.14-dihydro-cöranthryl (I) haltbar. Schmp. 155 bis 161° (Zers.). Das feste Radikal und seine Lösung zeigen intensive, rote Fluoreszenz.

Aus der benzol. Lösung scheidet sich bei Luftzutritt das Peroxyd ab. Schmp. 210° (Zers.).

$C_{38}H_{22}O_6$ (574.6) Ber. C 79.43 H 3.86 Gef. C 79.58 H 4.27

RICHARD MÜLLER und KARL SCHNURRBUSCH

Über Silikone, XLI¹⁾

Die Umsetzung von Chloräthyl-trichlorsilanen mit Silicium²⁾

Aus dem Institut für Silikon- und Fluorkarbon-Chemie, Radebeul-Dresden

(Institutsdirektor: Prof. Dr. RICH. MÜLLER)

(Eingegangen am 5. Mai 1958)

Bei der Umsetzung von Chloräthyl-trichlorsilanen mit Silicium bildet sich durch Pyrolyse Vinyltrichlorsilan in erheblicher Ausbeute. Daneben läuft vor allem bei Zusatz von Kupfer eine direkte Synthese unter Bildung von



Durch Dimerisierung entsteht $[Cl_3Si \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2$. — $[\alpha$ -Chlor-äthyl]-trichlorsilan wird umgelagert. Es entstehen dieselben Verbindungen wie aus $[\beta$ -Chlor-äthyl]-trichlorsilan. Aus $(CH_3)(ClC_2H_4)SiCl_2$ war Methylvinyl-dichlorsilan zu gewinnen. Bei den Umsetzungen erhaltenes $SiCl_4$, CH_3SiCl_3 und C_2H_4 werden durch β -Spaltungen erklärt. Polymeres Vinyltrichlorsilan entstand in unerheblicher Menge.

Alkenylhalogensilane und ihre Abkömmlinge werden in steigendem Maße zur Vorbehandlung von Glasfasern zur Erzeugung von Polyester-Schichtpreßstoffen³⁾ und für die Herstellung von Methylvinyl-Silikonkautschuk⁴⁾ usw. gebraucht.

Die zur Darstellung von funktionellen Alkenylsilanen eingeschlagenen Wege befriedigten aus mancherlei Gründen nicht. Zwar führt die Grignard-Synthese (mit all ihren Vor- und Nachteilen) bei höheren Alkenylverbindungen grundsätzlich zum Ziel. Die Darstellung von Vinyl-silanen über Grignard-Reagenz war jedoch bei Beginn dieser Arbeit unbekannt, da bis dahin kein Vinyl-Grignard-Reagenz erhalten worden war. Erst nach Beendigung der vor-

¹⁾ XL. Mittel.: RICH. MÜLLER und G. SEITZ, Chem. Ber. 91, 22 [1958].

²⁾ Teile eines Vortrages anlässlich eines Colloquiums in Moskau am 2.2.56; Dissertat. K. SCHNURRBUSCH, Techn. Hochschule Dresden, 1956. DDRW. P. 13480 (9. II. 55).

³⁾ K. SCHNURRBUSCH, Plaste und Kautschuk 4, 45 [1957].

⁴⁾ M. L. DUNHAM, D. L. BAILEY und R. Y. MIXER, Ind. Engng. Chem. 49, 1373 [1957].