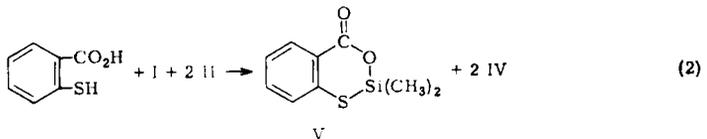


2900 schw, 1750 sst, 1670 m, 1600 st, 1460 st, 1450 st, 1300 sst, 1255 st, 1230 st, 1220 st, 1140 m, 1110 st, 1080 st, 1030 st, 925 sst, 835 schw, 820 sst, 760 sst, 708 m, 690 m.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum⁵⁾ von III zeigt das den Protonen der Methylgruppen zuzuordnende Resonanzsingulett mit einer chemischen Verschiebung von -0.55 ppm. Die Protonensignale im Aromatenbereich, als kompliziertes Multipllett (ABCD-Problem) erscheinend, wurden, ebenso wie bei V und VI, noch nicht näher zugeordnet.

THIOSALICYLSÄURE UND DIMETHYLDICHLORSILAN

Analog III erhält man sein Thioanalogon unter den gleichen Bedingungen aus Thiosalicylsäure, I und II. Nach

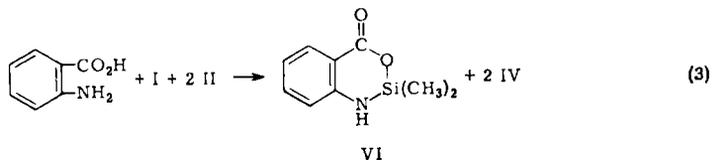


entsteht neben stöchiometrischen Mengen IV Benzo-2,2-dimethyl-2-sila-1-thia-3-oxanon-(4) (V). V kann wieder durch Vakuumdestillation als farblose, zu Nadeln erstarrende, Flüssigkeit isoliert werden. Sie ist wie IV in protoneninaktiven, organischen Lösungsmitteln gut löslich, wird von Wasser nur schlecht benetzt und dementsprechend langsam hydrolysiert. In V ist das Siliciumatom gleichzeitig Bestandteil eines Silylesters und eines Carbosilthians. Das Infrarotspektrum⁴⁾ zeigt folgende Hauptbanden: 1740 m, 1700 st, 1600 m, 1300 sch, 1260 sst, 1240 m, 1140 schw, 1120 st, 1060 st, 1030 schw, 940 m, 820 st, 740 sst, 690 st.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum⁵⁾ zeigt das den Protonen der Methylgruppen zuzuordnende Resonanzsingulett mit einer chemischen Verschiebung von -0.66 ppm. Diese Verschiebung des Signals nach niedrigeren Feldstärken im Vergleich mit III zeigt eine geringere Elektronendichte in der Umgebung der Methylprotonen von V an, als sie bei III gemessen wird. Damit wird klar gezeigt, daß die d_π - p_π -Bindung zwischen Silicium und Sauerstoff in der Carbosiloxangruppe von III viel stärker ist als zwischen Silicium und Schwefel in der Carbosilthiangruppe von V. Der Äthersauerstoff stellt auf Grund der günstigen Überlappung einen größeren Anteil seiner „freien“ Elektronen den d-Bahnen des Siliciumatoms zur Verfügung als das größere Schwefelatom der Silthiangruppe. Naturgemäß hat dies eine geringere Stabilisierung der Si—S-Bindung in V gegenüber der Si—O-Bindung in III zur Folge.

ANTHRANILSÄURE UND DIMETHYLDICHLORSILAN

Auch Anthranilsäure läßt sich unter analogen Bedingungen mit I zu einem neuen Heterocyclus umsetzen. Nach



⁵⁾ Aufgenommen von einer 5-proz. Lösung in CCl_4 mit einem Varian A 60 (60 MHz) Spektrophotometer gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

entsteht neben stöchiometrischen Mengen IV Benzo-2.2-dimethyl-2-sila-1-aza-3-oxanon-(4) (VI).

VI, das sich in seinen Lösungseigenschaften und seinem Verhalten gegenüber Wasser ähnlich wie III und V verhält, ist unzersetzt sublimierbar. Aus Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff kristallisiert es in farblosen Nadeln. Die gegenüber III und V deutlich erniedrigte Flüchtigkeit weist auf eine Assoziation über Wasserstoffbrücken hin. Tatsächlich zeigen kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol ungefähr den dreifachen theoretischen Wert. Temperaturerhöhung führt erwartungsgemäß zur Lösung der Wasserstoffbrückenbindungen — ebullioskopische Bestimmungen in Benzol ergeben das einfache Formelgewicht.

Im Infrarotspektrum⁴⁾ zeigt VI folgende Hauptbanden (in Nujol): 3250 schw, 1660 st, 1610 m, 1590 m, 1300 st, 1250 sst, 1200 m, 1160 st, 1040 m, 940 m, 900 m, 860 schw, 840 st, 800 sch, 750 st, 720 sch, 795 m.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt das den Methylgruppen am Siliciumatom, hier gleichzeitig Bestandteil einer Silylestergruppe und einer Carbosilazangruppe, zuzuordnende Resonanzsingulett mit einer chemischen Verschiebung von -0.50 ppm.

Herrn Dr. H. SCHMIDBAUR sind wir für die Aufnahme der Protonenresonanzspektren ebenso zu Dank verpflichtet wie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für seine finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Benzo-2.2-dimethyl-2-sila-1.3-dioxanon-(4)* (III): 20.7 g Salicylsäure (0.15 Mol) und 30.3 g Triäthylamin (0.3 Mol) werden in einem 500-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter, in 200 ccm trockenem Benzol gelöst. Man läßt unter intensivem Rühren langsam 19.2 g (0.15 Mol) Dimethyldichlorsilan zutropfen, erhitzt das breiige Reaktionsgemisch (Abscheidung von Triäthylammonium-hydrochlorid!) etwa 3 Stdn. unter Rückfluß, filtriert den Niederschlag ab, entfernt das Benzol und destilliert den Rückstand i. Vak. Das bei 119°/4 Torr übergelende farblose Destillat erstarrt in der Vorlage rasch zu farblosen Kristallen vom Schmp. 62°. Ausb. 25 g (86% d. Th.).

C₉H₁₀O₃Si (194.3) Ber. C 55.7 H 5.18

Gef. C 55.5 H 5.48 Mol.-Gew. 187 (kryoskop. in Benzol)

2. *Benzo-2.2-dimethyl-2-sila-1-thia-3-oxanon-(4)* (V): Analog III werden 23.5 g (0.15 Mol) Thiosalicylsäure umgesetzt. Das bei 158°/10 Torr siedende Öl erstarrt in der Vorlage zu farblosen Kristallen vom Schmp. 100°. Ausb. 22 g (70% d. Th.).

C₉H₁₀O₂SSi (210.3) Ber. C 51.4 H 4.78 S 15.7 Si 13.3

Gef. C 50.7 H 4.97 S 15.2 Si 12.9

3. *Benzo-2.2-dimethyl-2-sila-1-aza-3-oxanon-(4)* (VI): Analog III und V werden 20.5 g Anthranilsäure (0.15 Mol) umgesetzt. Der nach Abdestillieren des Benzols verbleibende farblose Rückstand liefert durch Lösen in wenig Benzol und Ausfällen mit Pentan oder durch Umkristallisieren aus CCl₄ farblose Nadeln vom Schmp. 120°. Ausb. 26 g (89% d. Th.).

C₉H₁₁NO₂Si (193.3) Ber. C 56.0 H 5.73 N 7.25 Gef. C 55.3 H 5.45 N 7.36

Mol.-Gew. 615 (kryoskop. in Benzol), 204 (ebullioskop. in Benzol).