

110. Darstellung und Hydrolyse von Poly(dimethylsilyl)benzolen: Benzo[*c*][1,2,5]oxadisilole

von **Walter Fink**

Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, CH-8050 Zürich

(8. I. 74)

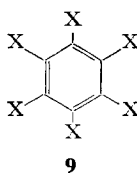
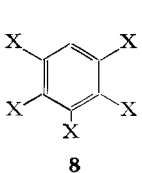
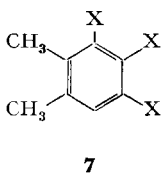
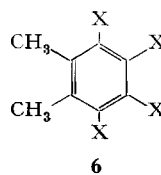
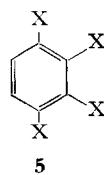
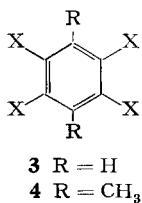
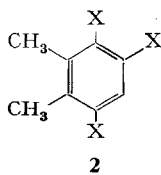
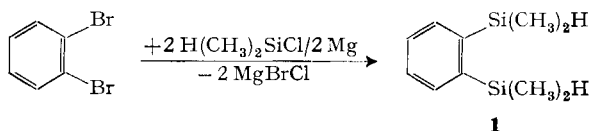
Summary. Poly(dimethylsilyl)benzenes have been prepared by 'in situ' reactions of polybromobenzenes with magnesium and dimethylchlorosilane in tetrahydrofuran. The hydrolysis of these compounds yields benzo[*c*][1,2,5]oxadisiloles.

Im Rahmen einer Arbeit über silylierte Aromaten [1] untersuchten wir Poly(dimethylsilyl)benzole mit nachbarständigen Silylgruppen und deren Reaktionen. Nachfolgend wird über die Synthese und die Hydrolyse dieser Verbindung berichtet.

Zur Einführung benachbarter, funktioneller Silylgruppen in den Benzolkern sind die allgemein für Silylierungen verwendeten Reaktionen, wie etwa die konventionelle *Grignard*-Methode oder die *Wurtz-Fittig*-Kupplung, ungeeignet. Silylbenzole mit reaktionsfähigen, *ortho*-ständigen $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppen kennt man daher kaum [2].

Eine bekannte und einfache aber präparativ wenig angewandte Methode um eine mehrfache Silylierung von aromatischen (und aliphatischen) organischen Verbindungen zu erreichen, ist die *in situ* Reaktion von Polyhalogenverbindungen (bevorzugt Bromverbindungen) mit Magnesium und einem grossen Überschuss des entsprechenden Chlorsilans in Tetrahydrofuran (THF).

1,2-Dibrombenzol reagiert mit Magnesium und Dimethylchlorsilan in THF zu 1,2-Bis(dimethylsilyl)benzol (**1**). Die Ausbeute beträgt über 70%.



X = $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$

Aus 3,4,6-Tribrom-1,2-dimethyl-benzol wird nach diesem Syntheseprinzip Verbindung **2** erhalten, und das 1,2,4,5-Tetrabrombenzol, sowie 2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-dimethyl-benzol, geben bei der Silylierung die Tetrakis(dimethylsilyl)benzole **3** und **4**.

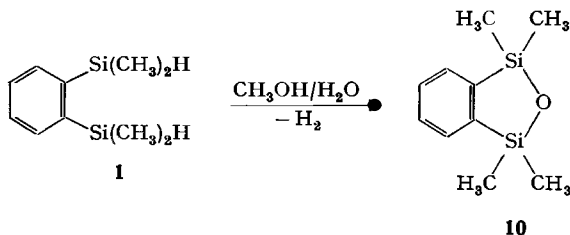
Während 1,2,3,4-Tetrabrombenzol noch überwiegend zu 1,2,3,4-Tetrakis(dimethylsilyl)benzol (**5**) (sowie wenig 1,2,4-Tris(dimethylsilyl)benzol) reagiert, wird 1,2-Dimethyl-3,4,5,6-tetrakis(dimethylsilyl)benzol (**6**) – dargestellt durch Silylierung des entsprechenden Tetrabrom-*o*-xylols – nur noch in 42proz. Ausbeute isoliert. Nebenprodukte der Reaktion sind **2** sowie sein 3,4,5-Isomeres **7**. Letzteres kann auch direkt aus dem 3,4,5-Tribrom-*o*-xylol erhalten werden.

Zwei oder drei nachbarständige Silylgruppen (oder auch vier, wenn sie wie in Verb. **3** in sym. Anordnung vorliegen) lassen sich sehr leicht in den Benzolkern einführen. Mit zunehmender Zahl der eintretenden Silylgruppen oder bereits vorhandener Substituenten (wie etwa in **4**) werden die Reaktionen merklich langsamer. Substanzverluste durch schwer abtrennbare, ölige Produkte einer simultan zur Silylierung ablaufenden langsamen, bei längerer Reaktionsdauer jedoch stark ins Gewicht fallenden Nebenreaktion zwischen dem Silan, Magnesium und THF¹⁾, sowie sekundäre, offensichtlich sterisch bedingte Entsilylierungen an höher silylierten Verbindungen, verschlechtern gleichzeitig die Ausbeuten.

Die Umsetzung von Hexabrombenzol mit Magnesium und einem grossen Überschuss an Dimethylchlorsilan liefert neben öligen, nicht näher untersuchten Produkten, Pentakis(dimethylsilyl)benzol (**8**) sowie 17% Hexakis(dimethylsilyl)benzol (**9**) [2].

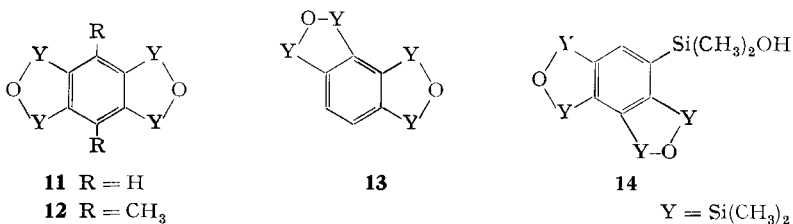
Die basenkatalysierte Hydrolyse der Si-H-Bindungen in Dimethylsilylbenzolen (ausgenommen **6**) erfolgt – sofern sie durch sterische Faktoren nicht beeinflusst wird – sehr leicht. Sie führt durch intramolekulare Kondensation zweier benachbarter –Si(CH₃)₂OH Gruppen zum planaren und (bei einem SiOSi-Bindungswinkel von ca. 118° [3]) weitgehend spannungsfreien Ringsystem der Benzo[c][1,2,5]oxadisilole.

1,2-Bis(dimethylsilyl)benzol (**1**) reagiert in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat praktisch momentan und quantitativ unter H₂-Entwicklung zum (nicht isolierten) Methoxyderivat, das durch Versetzen mit Wasser zum 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-dihydro-benzo[c][1,2,5]oxadisilol (**10**) [4] hydrolysiert wird.

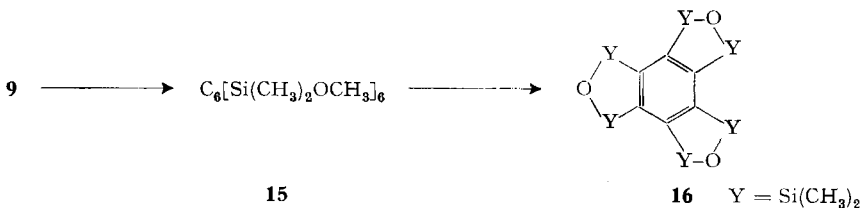


Auf dieselbe Weise lassen sich aus den Verb. **3** und **4** die 3,7-Dihydro-1*H*, 5*H*-benzo[1,2-*c*: 4,5-*c'*]bis[1,2,5]oxadisilole **11** und **12**, und aus dem *vic*-Tetrakis(dimethylsilyl)benzol **5** das 1,1,3,3,6,6,8,8-Octamethyl-1,3,6,8-tetrahydro-benzo[1,2-*c*: 3,4-*c'*]bis[1,2,5]oxadisilol **13** darstellen.

¹⁾ Der Verlust an Silan wird durch die Verwendung eines grossen Überschusses kompensiert.

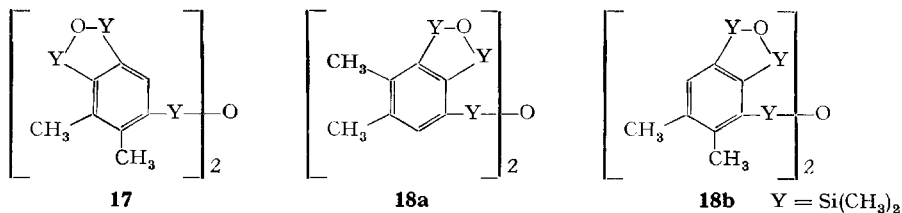


Während **8** überraschend leicht zu **14** hydrolysiert wird (kondensiert sich nicht weiter zum Disiloxan!) reagieren im Hexakis(dimethylsilyl)benzol (**9**) die Si-H-Bindungen nur noch sehr zögernd. Erst durch mehrtägiges Kochen in Methanol (CH₃ONa) wird **9** zum (in Methanol schwerlöslichen) isolierbaren Hexakis(dimethyl-methoxy-silyl)benzol (**15**) umgesetzt. **15**, das aus Cyclohexan mit einer Molekel des Lösungsmittels kristallisiert, wird nur schwer zum Dodecamethyl-1,3,4,6,7,9-hexahydrobenzo[1,2-*c*:3,4-*c'*:5,6-*c''*]tris[1,2,5]oxadisilol (**16**) hydrolysiert.



Bei vollkommener Substitution des Benzolkerns durch Methyl/Silyl- oder nur Silyl-Gruppen ist, wie die langsame Reaktion **9** \rightarrow **15** zeigt, der primäre nucleophile Angriff des Alkoholat-Ions am Silicium sterisch behindert. Es scheint jedoch, dass Substituenteneffekte die Reaktionen an stark abgeschirmten Dimethylsilyl-Gruppen auch in günstigem Sinne zu beeinflussen vermögen. So reagieren die Si-H-Bindungen z. B. in **4** sehr schnell und quantitativ; in der dazu isomeren Verbindung **6** lassen sich die an Si gebundenen Wasserstoffatome jedoch weder basen- noch säurekatalytisch noch durch Pd/C-Katalyse durch Methoxygruppen ersetzen. Erst unter energiereichen Reaktionsbedingungen (CH₃OH/CH₃ONa; 120–150°/10 Std.) erfolgt eine partielle Substitution, die jedoch von Umlagerungen und Silylgruppen-Eliminierungen begleitet ist und zu einem nicht auftrennbaren Substanzgemisch führt.

Die dreifach silylsubstituierten *o*-Xylole **2** und **7** gehen bei der Hydrolyse durch intra- und intermolekulare Wasserabspaltung in die über Siloxanbrücken verknüpften Benzoxadisilole **17** und **18a, b** über. Von den beiden möglichen Isomeren **18a** und **18b** (Ringschluss zwischen den 3,4- bzw. 4,5-Si(CH₃)₂OH Gruppen) wird nur eines in der Reaktion gebildet. Eine Strukturzuordnung war nicht möglich.



Die sehr gut kristallisierenden Benzoxadisilole werden durch Ausfällen mit Wasser bereits rein und in sehr guter Ausbeute gewonnen. Polymere oder makro-

cyclische Produkte (z.B. aus der Kondensation zweier **1**) bilden sich unter den gegebenen Bedingungen nicht.

Herrn A. Wenger danke ich für seine experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Poly(dimethylsilyl)benzole. – Wenn nicht anders vermerkt, wird die Bromverbindung, gelöst in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) mit 34 g (360 mmol) Dimethylchlorsilan und 8,7 g (360 mmol) Magnesium in 50 ml THF umgesetzt. Die Abtrennung der Poly(dimethylsilyl)benzole von den Magnesiumsalzen erfolgt (mit Ausnahme von **1**) wie für **3** angegeben.

Als Beispiel die Darstellung von *1,2,4,5-Tetrakis(dimethylsilyl)benzol (3)²⁾*: Eine Lösung von 17,7 g (45 mmol) **1,2,4,5-Tetrabrombenzol** in 150 ml THF wird zu einer gerührten Mischung von 8,7 g (360 mmol) Magnesium, 34 g (360 mmol) Dimethylchlorsilan und 50 ml THF so getropft, dass das Reaktionsgemisch leicht siedet. Man kocht etwa 4 Std. unter Rückfluss, zieht THF zusammen mit dem Überschuss an Silan bei Raumtemp. (0,1 Torr) vollständig ab, extrahiert den trockenen Rückstand im Soxhlet mit Hexan und befreit anschließend den Extrakt im Vakuum vom Lösungsmittel. Aus dem Rückstand (ein mit Kristallen durchsetztes Öl) wird das krist. **3** abgenutscht und aus wenig Hexan (bei 0°) oder Methanol umkristallisiert. Die fraktionierte Destillation des öligen Filtrats liefert im Siedebereich 90–116°/0,8 Torr weiteres **3**. Totalausbeute 10,5 g (75,7%); Smp. 66° (aus Methanol). – NMR.³⁾: δ 0,35 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 24 H, Si–CH₃); 4,87 (*m*, 4 H, Si–H); 7,9 (*s*, 2 H, arom. H).

C₁₄H₃₀Si₄ (310,8) Ber. C 54,11 H 9,73% Gef. C 53,88 H 9,74%

1,2-Bis(dimethylsilyl)benzol (1). 23,5 g (100 mmol) **1,2-Dibrombenzol** in 100 ml THF werden mit 20 g (210 mmol) Dimethylchlorsilan und 5,2 g (210 mmol) Magnesium in 15 ml THF umgesetzt und anschliessend noch 1 Std. gerührt. Man zieht THF (zusammen mit etwas **1**) im Vakuum bei 25° in eine gekühlte (–70°) Vorlage ab, extrahiert **1** aus dem trockenen Rückstand mit Hexan und vereinigt Destillat und Extrakt. Die Lösungsmittel werden bei 720 Torr abgezogen und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne (10 cm) destilliert. Sdp. 93°/10 Torr; n_D^{20} = 1,5123; Ausb. 16,8 g (86,8%). – NMR.: δ 0,29 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 12 H, Si–CH₃); 4,86 (*m*, 2 H, Si–H); 7,3 (*m*, 4 H, arom. H). C₁₀H₁₈Si₂ (194,4) Ber. C 61,77 H 9,33% Gef. C 61,46 H 9,73%

1,2-Dimethyl-3,4,6-tris(dimethylsilyl)benzol (2). 20,6 g (60 mmol) **3,4,6-Tribrom-1,2-dimethylbenzol**; Destillation von **2** über eine Vigreux-Kolonne (20 cm); Sdp. 77°/0,02 Torr; n_D^{20} = 1,5296; Ausb. 10,5 g (62,3%). – NMR.: δ 0,41 (*d*, *J* = 4 Hz, 6 H, Si–CH₃); 0,45 (*d*, *J* = 4 Hz, 6 H, Si–CH₃); 0,54 (*d*, *J* = 4 Hz, 6 H, Si–CH₃); 2,23 (*s*, 3 H, –CH₃); 2,30 (*s*, 3 H, –CH₃); 5,0 (*m*, 3 H, Si–H); 7,9 (*s*, 1 H, arom. H).

C₁₄H₂₈Si₃ (280,6) Ber. C 59,92 H 10,06% Gef. C 59,61 H 10,18%

1,4-Dimethyl-2,3,5,6-tetrakis(dimethylsilyl)benzol (4). 19 g (45 mmol) **2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-dimethylbenzol** (davon werden 8 g gelöst zugetropft, der Rest portionsweise, in fester Form während der Reaktion über den Rückflusskühler zugegeben); die bei der Rohdestillation im Siedebereich 108–134°/0,05 Torr übergehende Fraktion wird 5 Tage auf 0° gekühlt, auskristallisiertes **4** abgenutscht und aus Pentan bei –40° umkristallisiert. Aus dem eingeengten und gekühlten Filtrat lässt sich weiteres **4** gewinnen. Smp. 113–115°; Ausb. 5,9 g (38,7%). – NMR.: δ 0,41 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 24 H, Si–CH₃); 2,50 (*s*, 6 H, –CH₃); 4,85 (*m*, 4 H, Si–H).

C₁₆H₃₄Si₄ (338,8) Ber. C 56,72 H 10,12% Gef. C 56,33 H 9,95%

1,2,3,4-Tetrakis(dimethylsilyl)benzol (5). 17,1 g (45 mmol) **1,2,3,4-Tetrabrombenzol**; die Destillation ergibt, neben 1,3 g nicht reinem (94proz.) *1,2,4-Tris(dimethylsilyl)benzol* vom Sdp. 62°/0,7 Torr, 8,1 g (58,2%) **5**; Sdp. 87°/0,01 Torr; n_D^{20} = 1,5166. – NMR.: δ 0,32 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 12 H, Si–CH₃); 0,49 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 12 H, Si–CH₃); 4,97 (*m*, 4 H, Si–H); 7,48 (*s*, 2 H, arom. H).

C₁₄H₃₀Si₄ (310,8) Ber. C 54,11 H 9,73% Gef. C 54,06 H 9,88%

²⁾ Alle Silylierungen unter Ausschluss von Feuchtigkeit und in einer N₂-Atmosphäre.

³⁾ ¹H-NMR.-Spektren (60 MHz), falls nicht anders angegeben in C₆D₆ (0,1M). δ = Chem. Verschiebung in ppm (Multiplizität, Anzahl der Protonen, Zuordnung), δ -Werte bezogen auf Tetramethylsilan (δ = 0).

1,2-Dimethyl-3,4,5,6-tetrakis(dimethylsilyl)benzol (6). 19 g (45 mmol) 3,4,5,6-Tetrabrom-1,2-dimethyl-benzol werden portionsweise über den Kühler zugegeben bei gleichzeitigem Zutropfen von 150 ml THF. **6** destilliert nach dem Abtrennen einer bei 75–93°/0,01 Torr übergehenden Fraktion (3,6 g; nach GC. 65% **2** und 23% **7**) im Siedebereich 104–120°/0,01 Torr (8,53 g) und wird durch Kristallisation aus Pentan (bei 0°) oder Äthanol von noch anhaftenden, öligen Substanzen befreit. Smp. 105°; Ausb. 6,4 g (41,8%). – NMR.: δ 0,35 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 12 H, Si–CH₃); 0,59 (*d*, *J* = 3,3 Hz, 12 H, Si–CH₃); 2,12 (*s*, 6 H, –CH₃); 4,95 (*m*, 4 H, Si–H).

C₁₆H₃₄Si₄ (338,8) Ber. C 56,72 H 10,12% Gef. C 56,47 H 9,94%

1,2-Dimethyl-3,4,5-tris(dimethylsilyl)benzol (7). 20,6 g (60 mmol) 3,4,5-Tribrom-1,2-dimethylbenzol; die Destillation über eine Vigreux-Kolonnen (30 cm) gibt 12,5 g (74,4%) krist. **7** vom Sdp. 73°/0,05 Torr, Smp. 55° (Methanol). – NMR.: δ 0,33 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 6 H, Si–CH₃); 0,46 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 6 H, Si–CH₃); 0,55 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 6 H, Si–CH₃); 2,02 (*s*, 3 H, –CH₃); 2,13 (*s*, 3 H, –CH₃); 4,95 (*m*, 3 H, Si–H); 7,5 (*s*, 1 H, arom. H).

C₁₄H₂₈Si₃ (280,6) Ber. C 59,92 H 10,06% Gef. C 59,91 H 10,12%

Pentakis(dimethylsilyl)benzol (8) und **Hexakis(dimethylsilyl)benzol (9)** [2]. Ansatz und Reaktion, siehe [2]. Aus dem ölig/krist. Reaktionsprodukt (16,8 g) wird *Verbindung 9* bei 0° abfiltriert (1,5 g) und aus Methanol/Diäthyläther rekristallisiert; Smp. 206°. Das Filtrat (Öl) wird an Kiesegel mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert. Aus den vereinigten kristallinen Fraktionen kann weiteres **9** (1,4 g; Totalausbeute: 2,9 g, 17,3%) durch Kristallisation aus Methanol/Diäthyläther gewonnen werden. – NMR.: δ 0,52 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 36 H, Si–CH₃); 4,95 (*m*, 6 H, Si–H).

Aus dem Filtrat von **9** kristallisiert nach mehrtägigem Stehen **8** (4,3 g); Smp. 86° (Methanol). – NMR.: δ 0,33 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 12 H, Si–CH₃); 0,50 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 12 H, Si–CH₃); 0,53 (*d*, *J* = 3,5 Hz, 6 H, Si–CH₃); 4,95 (*m*, 5 H, Si–H); 7,9 (*s*, 1 H, arom. H).

C₁₆H₃₆Si₅ (368,9) Ber. C 52,09 H 9,84% Gef. C 51,80 H 9,80%

Benzo[c][1,2,5]oxadisilole. – Zur Hydrolyse löst man jeweils 5 mmol **1–5**, **7**, **8** in Methanol (dem vorher eine kleine Menge Natrium zugesetzt worden war), versetzt die Lösung nach dem Abklingen der Wasserstoffentwicklung mit 1 ml Wasser und rührt anschliessend noch 4–5 Std. bei 40–50°. Die Benzo[c][1,2,5]oxadisilole werden mit Wasser ausgefällt, abgetrennt und wie angegeben gereinigt.

10: Smp. 38° (Subl. bei 25°/0,5 Torr) (Lit. [4]: 33°), Ausb. 0,99 g (97%). – NMR.: δ 0,30 (*s*, 12 H, Si–CH₃); 7,19 (*m*, 4 H, arom. H).

C₁₀H₁₄OSi₂ (206,4) Ber. C 58,19 H 6,84% Gef. C 58,09 H 6,80%

11: Smp. 244° (Hexan), Ausb. 1,6 g (98%). – NMR.: δ 0,35 (*s*, 24 H, Si–CH₃); 7,82 (*s*, 2 H, arom. H).

C₁₄H₂₀O₂Si₄ (338,7) Ber. C 49,64 H 7,74% Gef. C 49,57 H 7,72%

12: Smp. 254° (Hexan), Ausb. 1,7 g (92%). – NMR.: δ 0,40 (*s*, 24 H, Si–CH₃); 2,35 (*s*, 6 H, –CH₃).

C₁₆H₃₀O₂Si₄ (366,8) Ber. C 52,40 H 8,24% Gef. C 52,88 H 8,10%

13: Smp. 89–91° (Methanol), Ausb. 1,5 g (93%). Mol.-Gew. (osmometr. in CH₂Cl₂): 340. – NMR.: δ 0,34 (*s*, 12 H, Si–CH₃); 0,40 (*s*, 12 H, Si–CH₃); 7,45 (*s*, 2 H, arom. H).

C₁₄H₂₆O₂Si₄ (338,7) Ber. C 49,64 H 7,74% Gef. C 49,92 H 7,82%

14: Smp. 206° (Methanol/Wasser), Ausb. 2 g (100%). – NMR.: δ 0,27 (*s*, 6 H, Si–CH₃); 0,36 (*s*, 6 H, Si–CH₃); 0,42 (*s*, 6 H, Si–CH₃); 0,44 (*s*, 6 H, Si–CH₃); 0,63 (*s*, 6 H, Si–CH₃); 3,18 (*s*, 1 H, O–H); 7,81 (*s*, 1 H, arom. H).

C₁₆H₃₂O₃Si₆ (412,9) Ber. C 46,55 H 7,81% Gef. C 46,61 H 7,92%

Si, Si'-Bis-(1,1,3,3,4,5-hexamethyl-1,3-dihydro-2,1,3-benzoxadisilol-6-yl)-Si, Si, Si', Si'-tetramethyl-disiloxan (17): Smp. 136° (Methanol/Wasser), Ausb. 1,3 g (88%). – NMR.: δ 0,33 (*s*, 12 H, Si–CH₃); 0,42 (*s*, 12 H, Si–CH₃); 0,50 (*s*, 12 H, Si–CH₃); 2,17 (*s*, 6 H, –CH₃); 2,32 (*s*, 6 H, –CH₃); 7,8 (*s*, 2 H, arom. H).

C₂₈H₅₀O₃Si₆ (603,2) Ber. C 55,75 H 8,35% Gef. C 55,63 H 8,21%

18 (a oder b): Smp. 181° (Hexan), Ausb. 1,3 g (89,5%). - NMR.: δ 0,28 (s, 12 H, Si-CH₃); 0,45 (s, 12 H, Si-CH₃); 0,62 (s, 12 H, Si-CH₃); 2,11 (s, 6 H, -CH₃); 2,16 (s, 6 H, -CH₃); 7,28 (s, 2 H, arom. H).

C₂₈H₅₀O₃Si₆ (603,2) Ber. C 55,75 H 8,35% Gef. C 55,61 H 8,50%

Zur Darstellung von **15** wird 1 g (2,3 mmol) **9** in 80 ml abs. Methanol (nach Zugabe von Natrium) unter Ausschluss von Feuchtigkeit während *ca.* 50 Std. unter Rückfluss gekocht, schwerlösliches **15** (1,1 g, 78,8%) abfiltriert und durch Kristallisation gereinigt. - Aus Hexan (Lösungsmittelfrei): Smp. 256° (Zers.). - NMR.⁴⁾: δ 0,35 (s, 36 H, Si-CH₃); 2,92 (s, 18 H, O-CH₃).

C₂₄H₃₄O₈Si₆ (607,2) Ber. C 47,47 H 8,96% Gef. C 47,53 H 9,03%

Aus Cyclohexan (mit einer Molekel Lösungsmittel): Smp. 258-261° (Zers.). - NMR.⁴⁾: δ 0,30 (s, 36 H, Si-CH₃); 1,41 (s, 12 H, H-aliph.); 3,10 (s, 18 H, O-CH₃).

C₃₀H₆₆O₈Si₆ (691,4) Ber. C 52,12 H 9,62% Gef. C 51,80 H 9,61%

Die Darstellung von **16** erfolgt durch längeres Kochen (*ca.* 35-40 Std.) von **15** (0,72 g, 1,2 mmol) in 20 ml Methanol/Wasser 4:1. Man filtriert von eventuell nicht umgesetztem **15** und bringt **16** durch langsames Abdampfen des Methanols im N₂-Strom bei 25° zur Kristallisation. Smp. 255-256°, Ausb. 0,43 g (77%). Mol.-Gew. (osmometr. in CH₂Cl₂): 472. - NMR.: δ 0,42 (s, Si-CH₃).

C₁₈H₃₆O₃Si₆ (469,0) Ber. C 46,10 H 7,74% Gef. C 46,01 H 7,84%

LITERATURVERZEICHNIS

[1] *W. Fink*, *Helv.* 56, 355 (1973).

[2] *T. Brennan & H. Gilman*, *J. organometal. Chemistry* 11, 625 (1968).

[3] *J. J. Daly & F. Sanz*, *J. chem. Soc. Dalton*, 1973, 2474.

[4] *K. A. Andrianov, L. M. Volkova, N. V. Delazari & N. A. Chumaevsii*, *Chim. Geterotsikl. Soedin.* 1967 (3), 435.

⁴⁾ Lösungsmittel CDCl₃ (0,1M).

111. The Stereochemistry of Fragmentation Products Formed in the Lead Tetraacetate and Related Oxidations of Alcohols¹⁾.

Part. I. β -Fragmentation of *cis*- and *trans*-4-*t*-Butylcyclohexanemethanol

by **Mihailo Lj. Mihailović²⁾**, **Jovan Bošnjak** and **Živorad Čeković**

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Belgrade, and Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Yugoslavia

(15. X. 73)

Summary. The stereochemistry of β -fragmentation products formed in the oxidation of *cis*- and *trans*-4-*t*-butylcyclohexanemethanol with lead tetraacetate and with lead tetraacetate-metal chloride combinations, under various reaction conditions, has been investigated, and the results compared with those obtained, under similar conditions, in the oxidative decarboxylation of *cis*- and *trans*-4-*t*-butylcyclohexanecarboxylic acid with the same reagents. It was found that all four substrates afford, under comparable conditions, identical *cis-trans* proportions of the respective fragmentation products, and that, therefore, so far as steric course is concerned, both

¹⁾ 28th Commun. on 'Reactions with lead tetraacetate'. *Commun.* 27: [1].

²⁾ Address for correspondence: Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Studentski trg 16, P.O.B. 550, 11001 Belgrade, Yugoslavia.