

The precipitate was washed with concentrated hydrochloric acid and water, dried under vacuum and recrystallised as before.

Infrared spectra. Measurements were made with a Perkin-Elmer model 21 spectrometer.

$C_5H_5Fe(CO)_2CH_2C\equiv CH$ (in CS_2 and CCl_4) 3105w, 3080w, 2920m, 2905s, 2848m, 2141m^a, 2054vs^b, 2006vs^b, 1433m, 1425m, 1375m, 1363w, 1014m, 1000m, 920w, 830s.

$[C_5H_5Fe(CO)_2C_3H_4]^+SbCl_6^-$ (mulls) 3100m, 2920w, 2860w, 2131vs^b, 2079vs^b, 1425m, 1362w, 1012w, 1005w, 870m, 717w.

a $C\equiv C$ stretch; b $C\equiv O$ stretch.

Proton magnetic resonance spectra. Measurements were made on a Perkin-Elmer spectrometer at 40 Mc/sec. Band positions are given in τ values relative tetramethylsilane as an internal standard.

$C_5H_5Fe(CO)_2CH_2C\equiv CH$ (in CS_2), gave 5.10, singlet, C_5H_5 protons; 8.2, relative intensity 3, singlet, $CH_2C\equiv CH$ protons.

$[C_5H_5Fe(CO)_2C_3H_4]^+SbCl_6^-$ (in sulphur dioxide) gave 4.02, intensity 5 relative to internal standard solution of $(C_6H_5)_4As^+SbCl_6^-$, C_5H_5 protons. Other bands of irreproducible nature appeared in the region 7.65-7.75.

We thank the Nickel Company (Mond) Ltd. for a generous gift of iron carbonyl and the University of Ceylon for financial support and study leave (to J.K.P.A.).

University Chemical Laboratory,
Cambridge (Great Britain)

J. K. P. ARIYARATNE
M. L. H. GREEN

1 M. L. H. GREEN AND P. L. I. NAGY, *J. Chem. Soc.*, (1963) 189; M. COUSINS AND M. L. H. GREEN, *J. Chem. Soc.*, (1963) 889.

2 J. K. P. ARIYARATNE AND M. L. H. GREEN, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2976.

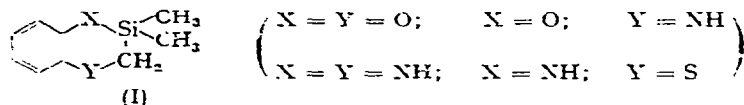
3 T. S. PIPER AND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.

Received March 30th, 1963

J. Organometal. Chem., 1 (1963) 90-93

Silicium- und germaniumhaltige 1,3-Benzodioxane

Vor kurzem haben wir über die Synthese einiger an Benzol kondensierter siliciumhaltiger Heterocyklen vom Typ

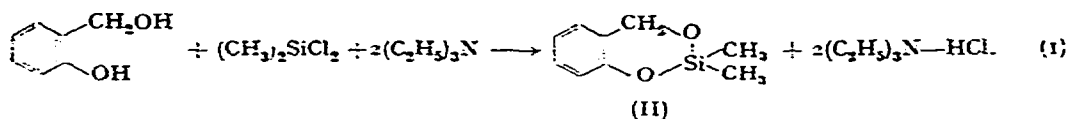


berichtet¹.

Inzwischen konnten wir das zum 2,2-Dimethyl-benzo-2-sila-1,4-dioxan (I) ($X=Y=O$) isomer: 2,2-Dimethyl-benzo-2-sila-1,3-dioxan (II) durch Umsetzung von *o*-Hydroxybenzylalkohol mit Dimethyldichlorsilan bei Gegenwart von Triäthylamin herstellen nach

1 M. WIEBER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 22.

J. Organometal. Chem., 1 (1963) 93-94



(II) entsteht nach Gl. (1) fast quantitativ in Form einer farblosen, in organischen Lösungsmitteln gut löslichen, öligen Flüssigkeit vom Sdp. $83^\circ/10$. An feuchter Luft hydrolysiert sie unter Bildung von Dimethylpolysiloxan und dem als Ausgangsmaterial verwendeten Alkohol.

Die zu (II) homologe Germaniumverbindung 2,2-Dimethyl-benzo-2-germa-1,3-dioxan (III) entsteht in analoger Weise nach Gl. (1) [Verwendung von Dimethyldichlorgerman anstelle von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$], wieder praktisch quantitativ in Form hellgelber Kristallnadeln, die bei 66° zu einem gelblichen Öl vom Sdp. $118^\circ/10$ schmelzen. (III) ist wie (II) gut in organischen Lösungsmitteln löslich und hydrolyseempfindlich.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 16.8 g (0.15 Mol) *o*-Hydroxybenzylalkohol und 30.3 g (0.3 Mol) Triäthylamin in 250 ml Benzol tropft man unter Rühren 18.2 ml (0.15 Mol) Dimethyldichlorsilan. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Man saugt vom abgeschiedenen Triäthylammoniumhydrochlorid ab, zieht das Benzol ab und destilliert den Rückstand am Vakuum. Ausbeute: 24 g (83%). [Gef.: C, 59.76; H, 6.81; Mol.-Gew. (kryosk. Benzol), 184. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Si}$ ber.: C, 59.96; H, 6.71%; Mol.-Gew., 180.3.]

Das NMR-Spektrum* zeigt neben den beiden Resonanzsingulets der Methylgruppen bei -0.25 p.p.m. und der Methylengruppe bei -4.8 p.p.m. das Multiplett des Benzolkerns bei -7.2 p.p.m.; die Flächenintegrals verhalten sich wie 3.06:1:2 (Theorie 3:1:2).

Das IR-Spektrum** zeigt folgende Peaks: 3100 (m.) 3000 (st.) 2850 (st.) 1620 (st.) 1570 (st.) 1480 (s.st.) 1450 (st.) 1290 (schw.) 1250 (s.st.) 1200 (st.) 1150 (schw.) 1110 (st.) 1050 (s.st.) 1040 (s.st.) 1000 (st.) 915 (s.st.) 860 (s.st.) 845 (s.st.) 810 (s.st.) 755 (s.st.) 710 (st.).

Sinngemäss verläuft die Darstellung des 2,2-Dimethyl-benzo-2-germa-1,3-dioxan. Reinausbeute 24 g (72%). [Gef.: C, 47.72; H, 5.22; Mol.-Gew. (kryosk. Benzol), 234. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{GeO}_2$ ber.: C, 48.08; H, 5.38%; Mol.-Gew., 224.8.]

Das NMR-Spektrum* zeigt neben den beiden Resonanzsingulets der Methylgruppe bei -0.66 p.p.m. und der Methylengruppe bei -4.7 p.p.m. das Aromatenmultiplett bei -6.8 p.p.m.; die Flächenintegrale verhalten sich wie 3.04:1:1.86 (Theorie 3:1:2).

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg
(Deutschland)

MARKUS WIEBER
MAX SCHMIDT

Eingegangen den 28. Mai 1963

* 5% Lösung in CCl_4 , Varian A 6c (60 Mc), Standard TMS.

** Perkin-Elmer "infra-cord" Spektrophotometer, Modell 137.