

Leonhard Birkofer und Erich Krämer¹⁾

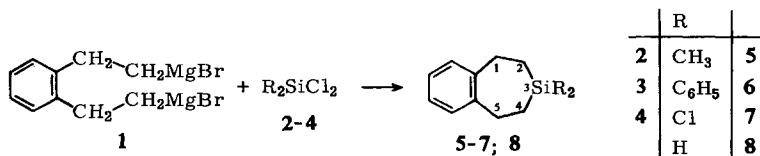
1.2.4.5-Tetrahydro-3H-3-benzosilepine²⁾

Aus den Instituten für Organische Chemie der Universitäten Düsseldorf und Köln³⁾

(Eingegangen am 22. Juli 1968)

Die Grignard-Verbindung aus 1.2-Bis-[[β -brom-äthyl]-benzol wird mit disubstituierten Dichlorsilanen umgesetzt, wobei 3.3-disubstituierte 1.2.4.5-Tetrahydro-3H-3-benzosilepine (**5–7**) entstehen. Die Bromierung von 3.3-Dimethyl-1.2.4.5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (**5**) mit *N*-Bromsuccinimid führt unter Spaltung des Heteroringes zu 1.2-Divinyl-benzol (**10**). Auch bei der Bromierung von [[β -Trimethylsilyl-äthyl]-benzol (**11**) wird nicht das Bromderivat (**12**), sondern unter Eliminierung von Trimethylbromsilan Styrol gebildet.

In Weiterführung unserer Arbeiten über die C–Si-Bindung⁴⁾ wandten wir uns Si-Heterocyclen zu und stellten zunächst 1.2.4.5-Tetrahydro-3H-3-benzosilepine dar. Zur Gewinnung dieser bisher noch nicht beschriebenen Verbindungsklasse führten wir 1.2-Bis-[[β -brom-äthyl]-benzol in die Di-Grignard-Verbindung (**1**) über und setzten diese mit Dimethyl- (**2**) und Diphenyl-dichlorsilan (**3**) sowie mit Tetrachlorsilan (**4**) um. Wir erhielten auf diese Weise 3.3-Dimethyl- (**5**), 3.3-Diphenyl- (**6**) und 3.3-Dichlor-1.2.4.5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (**7**). Durch Reduktion von **7** mit Lithium-aluminiumhydrid entstand das unsubstituierte 1.2.4.5-Tetrahydro-3H-3-benzosilepin (**8**).



Die IR-Spektren von **5**, **6**, **7** und **8** zeigen Ähnlichkeit mit dem Benzosuberan-Spektrum. Außer den aromatischen und aliphatischen Valenzschwingungsfrequenzen bei 3100–3010 bzw. 2940–2770/cm sowie den charakteristischen Banden der Aromaten im Bereich von 1950–1780/cm, die das für *o*-disubstituierte Benzole typische Muster zeigen, treten die in Tab. 1 zusammengestellten Frequenzen auf. Die SiCH₂-Banden erscheinen zwischen 1259 und 1250/cm, bei **8** außerdem die SiH-Valenzschwingung bei 2130/cm.

¹⁾ Aus der Dissertat. E. Krämer, Univ. Köln 1967.

²⁾ XL. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XXXIX. Mitteil.: L. Birkofer und H. Dickopp, Chem. Ber. 102, 14 (1969).

³⁾ Jetzige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, 4 Düsseldorf, Ulenbergstraße 127–129.

⁴⁾ 4a) L. Birkofer und E. Krämer, Chem. Ber. 100, 2776 (1967); 4b) L. Birkofer und M. Franz, Chem. Ber. 100, 2681 (1967); 4c) L. Birkofer, A. Ritter und H. Uhlenbrauck, Chem. Ber. 96, 3280 (1963).

Tab. 1. IR-Frequenzen (in cm^{-1}) von 1.2.4.5-Tetrahydro-3*H*-3-benzosilepinen und Benzosuberan

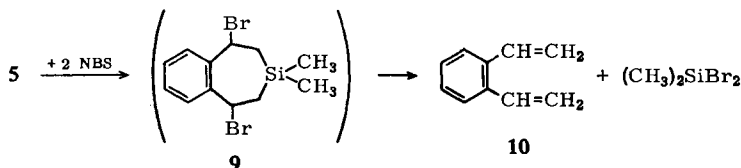
Verbindung	Phase	cm^{-1}
5	Schmelze, Film	1603, 1490, 1468, 1454, 1404, 1250, 840, 755, 740
6	KBr	1588, 1492, 1468, 1455, 1427, 1398, 1258, 1118, 1108, 744, 740
7	CCl_4	1606, 1493, 1478, 1457, 1398, 1259, 747
8	Film	2130, 1604, 1492, 1468, 1456, 1404, 1255, 937, 903, 748
Benzosuberan	Film	1604, 1495, 1468, 1450, 747

Auch die Kernresonanzspektren der Silacyclen ähneln sehr denen des Benzosuberans. Die vier Benzo-Protonen erscheinen als ein scharfer Peak. Die Protonen in 1- und 5-Stellung (A) sowie in 2- und 4-Stellung (B) bilden zwei AA'BB'-Systeme. Beim Benzosuberan und bei **8** ist der B-Teil durch Kopplung mit der mittleren CH_2 - bzw. SiH_2 -Gruppe weiter aufgespalten (s. Tab. 2). Die Doppelwerte in den Spalten 3 und 4 von Tab. 2 geben die Begrenzung des A- bzw. B-Teils an.

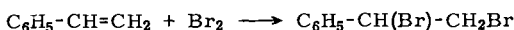
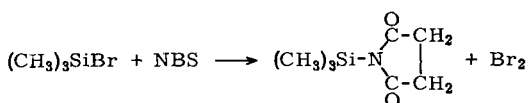
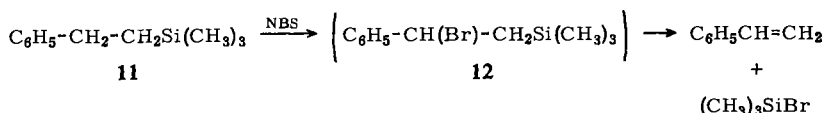
Tab. 2. τ -Werte der 1.2.4.5-Tetrahydro-3*H*-3-benzosilepine **5**–**8** und des Benzosuberans

-1.2.4.5-tetrahydro- 3 <i>H</i> -3-benzosilepin	Benzo- Protonen	H1:5 (A)	H2:4 (B)	
5 3.3-Dimethyl-	2.92	7.04 7.26	9.10 9.31	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$: 10.00
6 3.3-Diphenyl-	2.89	6.92 7.13	8.51 8.72	$\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: 2.37 (m)
7 3.3-Dichlor-	2.86	6.95 7.15	8.50 8.71	
8 unsubstit.	3.00	7.01 7.22	8.96 9.17	SiH_2 : 6.13 quint. (3.4 Hz)
Benzosuberan	3.01	7.23 7.39	8.33 8.48	

Es lag nahe, durch „Allyl-Bromierung“ mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und anschließende Dehydrobromierung aus den 1.2.4.5-Tetrahydro-3*H*-3-benzosilepinen die ebenfalls noch unbekanntenen 3*H*-3-Benzosilepine darzustellen. Beim Versuch, das 3.3-Dimethyl-Derivat **5** zu bromieren, erhielten wir nicht das erwartete 1.5-Dibrom-3.3-dimethyl-1.2.4.5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepin (**9**), sondern unter Spaltung der Si–C-Ringbindungen 1.2-Divinyl-benzol (**10**).



Ein ähnliches Verhalten zeigte das [β -Trimethylsilyl-äthyl]-benzol (**11**). Hier entstand mit äquimolaren Mengen NBS Styrol und nicht das Bromderivat **12**, daneben Styroidibromid, *N*-Trimethylsilyl-succinimid und Succinimid; unverändertes **11** wurde zurückgewonnen. Ließ man **11** mit 2 Mol NBS reagieren, traten im wesentlichen Styroidibromid, *N*-Trimethylsilyl-succinimid und Succinimid auf, während Styrol nicht nachgewiesen werden konnte. Offenbar zerfällt **12** sofort in Styrol und Trimethylbromsilan. Mit letzterem reagiert das NBS, wie wir auch in einem Kontrollversuch feststellen konnten, zu *N*-Trimethylsilyl-succinimid und freiem Brom, das seinerseits Styrol in das Dibromid überführt.



In diesem Zusammenhang sei an die von uns kürzlich beschriebene^{4a)} Darstellung von Trimethylbrom- und Trimethyljodsilan durch Halogen-Einwirkung auf 1.2-Bis-trimethylsilyl-1.2-dihydro- und 1.4-Bis-trimethylsilyl-1.4-dihydro-naphthalin erinnert.

Beschreibung der Versuche

Die gaschromatographischen Arbeiten wurden mit dem F & M Scientific Research Chromatograph Modell 810 ausgeführt. Als Trägergas diente Helium. Wir benutzten für die Trennung eine SE-30-Säule, 20% Silicongummi auf Chromosorb, Länge 1.20 m. — Die IR-Spektren wurden in 20proz. CCl₄-Lösung mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen (Modell 125) aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren geschah in CCl₄-Lösung mit einem Varian A-60A Gerät, innerer Standard Tetramethylsilan⁵⁾.

3.3-Dichlor-1.2.4.5-tetrahydro-3H-3-benzosilolepin (7): Zu 20.0 g (0.82 g-Atom) Magnesiumspänen in 300 ccm absol. Äther tropft man langsam 48.1 g (165 mMol) 1.2-Bis- $[\beta$ -brom-äthyl]-benzol⁶⁾ und erwärmt noch etwa 2 Stdn. bei 40°. Die entstandene Grignard-Verbindung, die sich in der unteren, ziemlich zähflüssigen Schicht befindet und teilweise an dem überschüssigen Magnesium haftet, wird zur Lösung von 28.0 g (165 mMol) *Siliciumtetrachlorid* (**4**) in 300 ccm absol. Äther gefügt. Die Magnesium-Späne wäscht man mit absol. Tetrahydrofuran (THF) und gibt diese Lösung ebenfalls noch zu der Reaktionsmischung. Nach anschließendem 6stdg. Rühren und Erwärmen (40°) filtriert man die gebildeten Magnesiumsalze in einer Drucknutsche ab und wäscht mit Äther. Das eingeeengte Filtrat wird, wenn

⁵⁾ Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Günther sowie Herrn Dr. H. Niedrig.

⁶⁾ Dargestellt nach C. W. Muth, D. O. Steiniger und Z. Papanastassiou, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1006 (1955).

nötig, erneut filtriert und über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp.₁₂ 150°; Ausb. 24.0 g (63%). Schmp. 69–70° (aus Petroläther).

C₁₀H₁₂Cl₂Si (231.2) Ber. C 51.95 H 5.23 Gef. C 51.55 H 5.25

3.3-Dimethyl- (5) und 3.3-Diphenyl-1.2.4.5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (6): Eine, wie bei 7 beschrieben, aus 20.4 g (70 mMol) 1.2-Bis-[β-brom-äthyl]-benzol und 6.8 g (0.28 g-Atom) Magnesium erhaltene Grignard-Lösung wird langsam zu 8.92 g (70 mMol) Dimethyldichlorsilan (2) bzw. 17.64 g (70 mMol) Diphenyldichlorsilan (3) in 400 ccm absol. Äther und 100 ccm absol. THF gegeben und weitere 8 bzw. 10 Stdn. unter Rühren erwärmt. Hierauf versetzt man mit Wasser, wobei sich die Mg-Salze lösen. Nach Abtrennen wird die wäßrige Phase nochmals ausgeäthert, die gesamte Ätherlösung neutral gewaschen und nach dem Trocknen i. Vak. eingengt.

Der Rückstand von 5 wird fraktioniert. Sdp.₁₂ 117°; Schmp. 33° (aus Methanol). Ausb. 5.4 g (38%).

Bei 6 hinterbleibt ein halbester Rückstand, der sich nach mehrmaligem Digerieren mit Äthanol verfestigt und aus Äthylacetat umkristallisieren läßt. Schmp. 154°, Ausb. 12.8 g (58%).

5: C₁₂H₁₈Si (190.4) Ber. C 75.71 H 9.53 Gef. C 75.68 H 9.63

6: C₂₂H₂₂Si (314.5) Ber. C 84.02 H 7.05 Gef. C 83.88 H 7.14

1.2.4.5-Tetrahydro-3H-3-benzosilepin (8): 8.25 g (36 mMol) 3.3-Dichlor-1.2.4.5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (7) in 40 ccm absol. Äther werden unter Rühren zu 0.8 g (21 mMol) LiAlH₄ in 40 ccm absol. Äther getropft und 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels nimmt man in Petroläther auf, filtriert über eine Drucknutsche von unlöslichen Salzen ab und engt wieder ein. Den öligen Rückstand filtriert man erneut und fraktioniert ihn über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne. Sdp.₁₂ 104°; Schmp. 9–10°; n_D²⁰ 1.5528; Ausb. 5.1 g (90%).

C₁₀H₁₄Si (162.3) Ber. C 74.00 H 8.69 Gef. C 74.08 H 8.73

[β-Trimethylsilyl-äthyl]-benzol (11): Zu einer aus 42.60 g (0.30 Mol) Methyljodid und 9.00 g (0.39 g-Atom) Magnesium in 300 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man langsam 23.95 g (0.10 Mol) [β-Trichlorsilyl-äthyl]-benzol⁷⁾ in 50 ccm Äther tropfen. Nach Abklingen der Reaktion wird 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend unter Kühlung mit Wasser versetzt, bis alle Magnesiumsalze gelöst sind. Die wäßr. Schicht wird abgetrennt und nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit Wasser und trocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Fraktionieren des Rückstandes über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne wird 11⁸⁾ vom Sdp.₁₂ 94° und n_D²⁵ 1.4843 erhalten.

Einwirkung von NBS auf 3.3-Dimethyl-1.2.4.5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (5): 1.90 g (40 mMol) 5 werden mit 3.56 g (20 mMol) NBS in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren in Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt; dann gibt man als Initiator etwas *α,α'*-Azo-[isobuttersäure-nitril] hinzu. Nach etwa 5 Min. wird erkalten gelassen, vom Succinimid (Schmp. 126°) abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 10⁻³ Torr destilliert. Das entstandene 1.2-Divinyl-benzol wurde durch Vergleich mit einem authent. Produkt⁹⁾ gaschromatographisch identifiziert.

⁷⁾ A. D. Petrov, E. A. Chernyshev, M. E. Dolgaya, Yu. P. Egorov und L. A. Leites, Zhur. Obshchei Khim. **30**, 376 (1960); C. A. **54**, 22435a (1960).

⁸⁾ 11 ist identisch mit einem von J. W. Ryan und J. L. Speier, J. org. Chemistry **24**, 2052 (1959), auf einem anderen Wege erhaltenen Produkt.

⁹⁾ Dargestellt nach K. Fries und H. Bestian, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 715 (1936); Sdp.₁₂ 73°.

Bromierung von [β -Trimethylsilyl-äthyl]-benzol (11): 4.45 g (25 mMol) **11** werden mit 4.45 g (25 mMol) *NBS*, wie für **5** beschrieben, in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff bromiert. Nach Abfiltrieren des *Succinimids* (2.2 g, 22 mMol; Schmp. 126°) und Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. werden im Rückstand gaschromatographisch *Styrol* (Sdp.₇₆₀ 146°), *Styroidibromid* (Sdp.₁₅ 140°) und *N-Trimethylsilyl-succinimid* (Sdp._{10.5} 108°) durch Vergleich mit authent. Produkten identifiziert.

Bei der Umsetzung von 4.45 g (25 mMol) **11** mit 8.90 g (50 mMol) *NBS* werden 3.2 g (33 mMol) *Succinimid* erhalten. Die gaschromatographische Untersuchung zeigt, daß kein *Styrol* entstanden ist; nur *Styroidibromid* und *N-Trimethylsilyl-succinimid* konnten nachgewiesen werden.

Reaktion von Trimethylbromsilan und NBS in Anwesenheit von Styrol: 5.2 g (50 mMol) *Styrol*, 7.7 g (50 mMol) *Trimethylbromsilan* und 8.90 g (50 mMol) *NBS* in 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff läßt man, wie für **11** beschrieben, reagieren. Als Reaktionsprodukte entstehen ausschließlich *Styroidibromid* und *N-Trimethylsilyl-succinimid* in 95proz. Ausb., die gaschromatographisch identifiziert werden.

[309/68]