

Leonhard Birkofer und Hatim Haddad

3.3-Diphenyl-3*H*-3-benzosilepin¹⁾

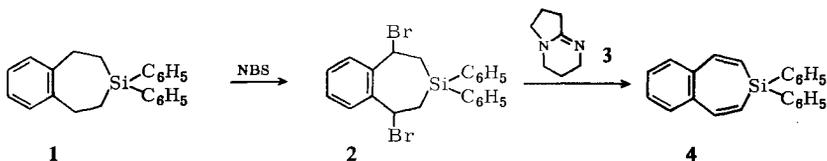
Aus den Instituten für Organische Chemie der Universitäten Düsseldorf und Köln²⁾

(Eingegangen am 22. Juli 1968)

Das durch Bromierung von 3.3-Diphenyl-1.2.4.5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepin (1) mit *N*-Brom-succinimid entstehende 1.5-Dibrom-Derivat 2 läßt sich mit 1.5-Diazabicyclo[4.3.0]nonen-(5) (3) zu 3.3-Diphenyl-3*H*-3-benzosilepin (4) dehydrobromieren. Die Pyrolyse des Silepins 4 führt zu Naphthalin.

Das von uns im Rahmen der 1.2.4.5-Tetrahydro-3*H*-3-benzosilepine dargestellte 3.3-Dimethyl-Derivat konnte mit *N*-Brom-succinimid (NBS) nicht zu der gewünschten 1.5-Dibrom-Verbindung bromiert werden. Es trat dabei sofort Spaltung des Heteroringes unter Bildung von 1.2-Divinyl-benzol ein¹⁾. 3.3-Diphenyl-1.2.4.5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepin (1) ließ sich dagegen mit NBS in 1.5-Dibrom-3.3-diphenyl-1.2.4.5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepin (2) überführen. Es war zu erwarten, daß dessen Dehydrobromierung das von uns gesuchte¹⁾ 3*H*-3-Benzosilepin liefert. Das ölig anfallende 2 konnte nicht rein isoliert werden und wurde direkt weiterverarbeitet.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, u. a. mit Chinolin, gelang die Bromwasserstoff-Abspaltung mit 1.5-Diazabicyclo[4.3.0]nonen-(5) (3)³⁾ unter Bildung von 3.3-Diphenyl-3*H*-3-benzosilepin (4). Das zunächst ölige 4 wurde durch chromatographische Reinigung zu 13% gewonnen. Die Pyrolyse von 4 ergab Naphthalin.



Das IR-Spektrum von 4 zeigt Banden bei 3080, 3020, 2990, 1592, 1550, 1430, 1110, 1105, 758, 730 und 705/cm. Besonders beachtenswert sind neben den Si–C₆H₅-Schwingungen⁴⁾ bei 1430, 1110 und 1105/cm die beiden starken Banden bei 1592 und 1550/cm, die von den –C=C-Valenzschwingungen herrühren dürften. So weist

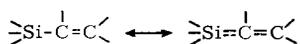
¹⁾ XLI. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XL. Mitteil.: L. Birkofer und E. Krämer, Chem. Ber. 102, 427 (1969), vorstehend.

²⁾ Jetzige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, 4 Düsseldorf, Ulenbergstraße 127–129.

³⁾ H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller und K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966).

⁴⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 257, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1966.

z. B. das *cis*- β -Trimethylsilyl-styrol⁵⁾ zwei starke Banden bei 1590 und 1570 und das 1.1-Diphenyl-silacyclohexen-(2)⁶⁾ eine bei 1595/cm auf. Das der Verbindung **4** C-analoge 1.2-Benzo-cycloheptatrien-(1.3.6)⁷⁾ hat eine Bande bei 1638/cm. Die Verschiebung der —C=C— Valenzschwingungsfrequenz bei **4** nach tieferen Wellenzahlen ist unter Annahme einer $d_{\pi}\text{—}p_{\pi}$ -Wechselwirkung der π -Elektronen der —C=C— Doppelbindung mit den 3d-Orbitalen des Siliciums verständlich.



Auch beim Übergang von *tert.*-Butyl-äthylen zu Trimethylsilyl-äthylen macht sich eine Frequenzverschiebung von 1645 zu 1595/cm bemerkbar⁸⁾. *Buchert* und *Zeil*⁹⁾ beobachteten ebenfalls eine Frequenzverschiebung und Intensitätsverstärkung der $\text{—C}\equiv\text{C—}$ Valenzschwingungsbande beim Übergang von *tert.*-Butyl-acetylen (2104/cm) zu Trimethylsilyl-acetylen (2035/cm).

Das NMR-Spektrum von **4** in CCl_4 -Lösung zeigt zwei Signalgruppen mit den relativen Intensitäten 16 : 2. Dem breiten Multipllett bei $\tau = 2.36$ bis 3.08 folgt der bei höherem Feld absorbierende Teil eines AB-Systems ($\tau = 3.72$). Die Kopplungskonstante J_{AB} beträgt 14.8 Hz (im entsprechenden Benzostannepin¹⁰⁾ 14 Hz). Aufgrund der τ -Werte für die zum Heteroatom α - und β -ständigen Protonen bei 1.1-Diphenyl-silacyclohexen-(2)⁶⁾ (H_{β} 3.26, H_{α} 4.08), 1.1-Diphenyl-silacyclohexadien-(2.4)⁶⁾ (H_{β} 3.21, H_{α} 4.08) und 3.3-Dimethyl-3*H*-3-benzostannepin¹⁰⁾ (H_{β} 2.50, H_{α} 3.86) ordnen wir diesen Teil des AB-Systems den zum Silicium α -ständigen Protonen zu.

Durch ein Doppelresonanzexperiment bei 100 MHz konnten bei **4** die H_{β} -Signale des im Multipllett verborgenen AB-Teiles zugeordnet werden (H_{β} 2.53). Das bei $\tau = 2.60$ liegende Multipllett ordnen wir aufgrund der Integration den vier Benzo-Protonen zu. Erhärtet wird diese Zuordnung durch die gleich große chemische Verschiebung der aromatischen Protonen des *cis*- β -Trimethylsilyl-styrols (Singulett).

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 125 aufgenommen. — Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit Varian A-60A- und Varian HA-100-Geräten. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan. — Die Registrierung der Massenspektren erfolgte mit dem CH-4 Gerät der Atlas Meß- und Analysetechnik, Krupp AG¹¹⁾.

5) *D. Seyferth, L. G. Vaughan* und *R. Suzuki*, *J. Organometal. Chem.* **1**, 437 (1964).

6) *R. A. Benkeser* und *R. F. Cunico*, *J. Organometal. Chem.* **4**, 284 (1965).

7) DMS-Kartei Nr. 4889.

8) *I. V. Obreimov* und *N. A. Chumaevskii*, *Zh. Strukt. Khim.* **5**, (I) 137 (1964), *C. A.* **60**, 12784 h (1964).

9) *H. Buchert* und *W. Zeil*, *Spectrochim. Acta* **18**, 1043 (1962).

10) *A. J. Leusink, W. Drenth, J. G. Noltes* und *G. J. M. van der Kerk*, *Tetrahedron Letters* [London] **14**, 1263 (1967).

11) Für die Aufnahme der NMR-Spektren sei den Herren Dr. *H. Niedrig* sowie Dipl.-Chem. *W. Bleck* und *H. Klose* gedankt. Das Massenspektrum wurde in dankenswerter Weise von Herrn Dipl.-Chem. *G. Roth* und die IR-Spektren von Frau *H. Reuther* und Frau *I. Hoven* aufgenommen.

1.5-Dibrom-3.3-diphenyl-1.2.4.5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (**2**): 1.9 g (6 mMol) *3.3-Diphenyl-1.2.4.5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin* (**1**)¹² werden unter Rühren mit 3.0 g (17 mMol) NBS in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit etwas α,α' -Azo-[isobuttersäure-nitril] zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion rührt man weitere 5 Min. und filtriert nach dem Erkalten das gebildete Succinimid ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleiben etwa 2.8 g eines blaßgelben viskosen Öls zurück.

3.3-Diphenyl-3H-3-benzosilepin (**4**): 2.8 g rohes **2** werden in 20 ccm Äther gelöst und bei Raumtemp. unter Rühren in Stickstoff-Atmosphäre 2.48 g (20 mMol) *1.5-Diazabicyclo[4.3.0]nonen-(5)* (**3**) in 30 ccm Äther langsam zugefügt. Nach 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird das Hydrobromid von **3** abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das zähe Öl wird in etwa 5 ccm Methylenchlorid auf eine Kieselgel-Säule (50 cm Länge, 1.5 cm Durchmesser; Kieselgel, Körnung 0.2 bis 0.5 mm, E. Merck, Darmstadt) gegeben und mit Methylenchlorid eluiert. Beim Eindampfen erhält man 1.7 g rohes **4**. Die weitere Reinigung erfolgt chromatographisch, indem man je 500 mg **4** in etwa 1 bis 2 ccm eines Pentan/Methylenchlorid-Gemisches (10:1) löst, über eine mit pigmentiertem Kieselgel¹³ gefüllte Quarzsäule (1 m Länge, 1 cm Durchmesser) laufen läßt und mit diesem Lösungsmittelgemisch eluiert. Anhand der Lösung der Fluoreszenz werden die einzelnen Fraktionen verfolgt. Die **4** enthaltenden Fraktionen werden unter den genannten Bedingungen erneut chromatographiert. Nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Äthylacetat werden insgesamt 250 mg (13%, bez. auf eingesetztes **1**) **4** vom Schmp. 91° erhalten.

$C_{22}H_{18}Si$ (310.5) Ber. C 85.11 H 5.84 Gef. C 84.64 H 5.81 *m/e* 310

Pyrolyse von 4: In einem Kolben (25 ccm) mit Steigrohr werden je 10 mg **4** auf 500° erhitzt. An der Innenwand des Steigrohres scheiden sich feine farblose Nadelchen von *Naphthalin* (Schmp. 80°) ab, Misch-Schmp. ohne Depression.

¹² Darstellung siehe l. c. ¹⁾.

¹³ Leuchtpigment ZS Super der Firma Riedel-deHaën AG., Seelze/Hannover.