

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

105. Jahrg. Nr. 7

S. 2101—2430

Leonhard Birkofer und Hatim Haddad

3.3-Dimethyl-3*H*-3-benzosilepin und 3*H*-3-Benzosilepin¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf²⁾

(Eingegangen am 28. Februar 1972)

Die Umsetzung von 3.3-Dichlor-3*H*-3-benzosilepin (**1**) mit Methylolithium führt zu 3.3-Dimethyl-3*H*-3-benzosilepin (**2**). Die Reduktion von **2** mit Tris-[tert.-butyloxy]-lithium-aluminiumhydrid ergibt 3*H*-3-Benzosilepin (**3**). **2** und **3** wurden IR- und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch untersucht.

3.3-Dimethyl-3*H*-3-benzosilepin and 3*H*-3-Benzosilepin¹⁾

The reaction of 3.3-dichloro-3*H*-3-benzosilepin (**1**) with methyl lithium leads to 3.3-dimethyl-3*H*-3-benzosilepin (**2**). **2** is reduced with tris-(tert.-butoxy)-lithium aluminium hydride to 3*H*-3-benzosilepin (**3**). **2** and **3** are investigated by i.r. and n.m.r. spectroscopy and by mass spectrometry.

Während 3.3-Diphenyl-3*H*-3-benzosilepin³⁾ durch Bromierung von 3.3-Diphenyl-1.2.4.5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepin mit NBS und anschließende Dehydrobromierung des entstandenen 1.5-Dibrom-Derivates gewonnen werden konnte, war es nicht möglich, auf analogem Wege zu 3.3-Dimethyl-3*H*-3-benzosilepin (**2**) zu gelangen.

Bei der Bromierung von 3.3-Dimethyl-1.2.4.5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepin trat sofort unter Eliminierung von Dimethyldibromsilan Spaltung der Si—C-Ringbindungen und Bildung von *o*-Divinylbenzol ein⁴⁾.

In dem von uns inzwischen synthetisierten 3.3-Dichlor-3*H*-3-benzosilepin (**1**)⁵⁾ lag eine Verbindung vor, deren Chloratome sich leicht austauschen ließen. Durch Einwirkung von Methylolithium auf **1** erhielten wir nun das gesuchte 3.3-Dimethyl-3*H*-3-

¹⁾ LI. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; L. Mitteil.: *L. Birkofer* und *M. Franz*, Chem. Ber. **105**, 1759 (1972).

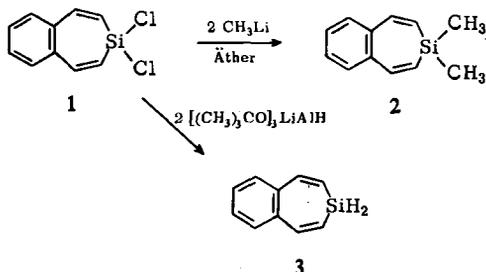
²⁾ Anschrift: D 4 Düsseldorf, Ulenbergstraße 127/129.

³⁾ *L. Birkofer* und *H. Haddad*, Chem. Ber. **102**, 432 (1969).

⁴⁾ *L. Birkofer* und *E. Krämer*, Chem. Ber. **102**, 427 (1969).

⁵⁾ *L. Birkofer*, *H. Haddad* und *H. Zamarlik*, J. organomet. Chem. **25**, C 57 (1970).

benzosilepin (2) in 62proz. Ausbeute als farbloses, an der Luft stabiles Öl, dessen Struktur aus analytischen und spektroskopischen Daten eindeutig hervorgeht.



Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekelpeak (m/e 186) ein intensives Signal bei m/e 171 ($M - \text{CH}_3$), das einem Benzosilepinium-Kation entspricht. Einen analogen, durch Elektronenstoß induzierten Zerfall erleidet auch die Dichlorverbindung 1⁵⁾.

Das verhältnismäßig linienarme IR-Spektrum zeigt im Bereich von 3060–3020/cm und 1950–1700/cm die charakteristischen Aromatenbanden. Die sehr intensive Absorption bei 1595/cm ordnen wir der (Si)-C=C-Valenzschwingung zu. Eine eindeutige Aussage hinsichtlich der Bande bei 1550/cm ist im Augenblick noch nicht möglich. Das Vorhandensein einer Si(CH₃)₂-Gruppierung belegen die starken Absorptionsbanden bei 1246, 840 und bei 776/cm.

Im NMR-Spektrum treten drei Signalgruppen auf, deren relative Intensitäten sich wie 6 : 2 : 6 verhalten. Das Multiplett bei tiefstem Feld besteht aus einem AA'BB'-System der vier aromatischen Protonen (zentriert bei τ 2.82) sowie aus dem partiell verdeckten A-Teil eines AB-Systems (τ_A 2.66), zu dem die beiden zum Silicium β-ständigen Protonen Anlaß geben. Der zugehörige B-Teil bei τ_B 4.03, dessen Linien noch eine zusätzliche Aufspaltung durch weitreichende Kopplungen zeigen, muß in Analogie zu anderen Benzosilepinen den zwei Protonen in der α -Position zum Si-Atom zugeordnet werden. Die aus dem B-Dublett ablesbare vicinale Kopplungskonstante von $J_{AB} = 15.2 \text{ Hz}$ ⁶⁾ liegt in der für *cis*-Doppelbindungen erwarteten Größenordnung. Die geminalen Methylgruppen am Silicium erscheinen als scharfes Singulett bei τ 9.95.

Die Reduktion von 1 mit Tris-[tert.-butyloxy]-lithiumaluminiumhydrid führte zu dem unsubstituierten 3H-3-Benzosilepin (3), das in 60proz. Ausbeute als farbloses Öl anfiel. Im Gegensatz zu 2 ist 3 sehr feuchtigkeit- und luftempfindlich. Unter Inertgas, z. B. Argon, kann 3 bei -10° längere Zeit unverändert aufbewahrt werden.

Die Elementaranalyse und die spektroskopischen Befunde sprechen für die angenommene Struktur von 3.

In dem bei 20eV registrierten Massenspektrum erscheint außer dem Molekelpeak bei m/e 186 die Linie eines Bruchstückes der Massenzahl 128, was für eine Fragmentierung von 3 in Naphthalin und SiH₂ spricht.

Das linienarme IR-Spektrum bestätigt die hohe Symmetrie von 3. Der aromatische Teil absorbiert in den charakteristischen Bereichen von 3060–2995/cm und 1950 bis 1700/cm. Die intensive Bande bei 1598/cm ist der (Si)-C=C-Streckschwingung zu-

⁶⁾ H. Günther und A. Shyoukh, unveröffentlicht.

zuordnen. Ebenso wie bei **2** ist auch hier die starke Absorptionsbande bei 1550/cm vorhanden. Die Absorptionen der SiH₂-Gruppe erscheinen bei 2153/cm (Valenzschwingung) und 945/cm (Deformationsschwingung).

Im 60 MHz-NMR-Spektrum beobachtet man ein AB-System bei τ_A 2.56 und τ_B 4.06 mit $J_{AB} = 14.6$ Hz. Davon ist der A-Teil, der von dem AA'BB'-System der vier aromatischen Protonen (zentriert bei τ 2.76) etwas überlagert wird, den beiden zum Silicium β -ständigen Protonen zuzuschreiben, während der B-Teil den beiden α -Protonen entspricht.

Bei τ 5.86 erfolgt die Absorption der beiden am Silicium gebundenen Protonen. Die zusätzliche Triplettierung der Signale bei τ 4.06 und τ 5.86 resultiert aus der vicinalen Kopplung der beiden H _{α} -Atome mit den Protonen am Silicium ($J = 1.6$ Hz).

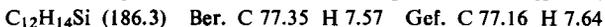
Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir herzlich Herrn Dipl.-Chem. *R. Stilke* sowie Herrn Dipl.-Chem. *G. Schmidtberg* für die Ausführung der Massenspektren.

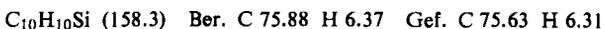
Beschreibung der Versuche

Die Siedepunkte sind nicht korrigiert. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Massenspektrometer CH 5 der Firma Varian MAT GmbH Bremen, gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett und Packard, Modell 5750. Die IR-Spektren wurden in CCl₄- und CS₂-Lösung mit einem Perkin-Elmer Spektrometer, Modell 521, aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren geschah in CCl₄-Lösung mit den Protonen-Resonanzspektrometern A-60 A und HA 100 der Firma Varian, innerer Standard Tetramethylsilan ($\tau = 10.0$).

3.3-Dimethyl-3*H*-3-benzosilepin (2): Zu einer Lösung von 4.5 g (20 mMol) **3.3-Dichlor-3*H*-3-benzosilepin (1)** in 100 ccm absol. Äther wurden bei -10° unter kräftigem Rühren 132 ccm einer äther. Lösung, die 0.99 g (45 mMol) *Methylolithium* enthielten, zuge tropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend versetzte man unter Eiskühlung mit 10 ccm einer 10proz. wäbr. Ammoniumchloridlösung, trennte die Phasen und extrahierte die wäbr. Lösung noch zweimal mit je 10 ccm Äther. Die vereinigten organischen Phasen wurden bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel über eine Füllkörperkolonne (20 cm; Raschig-Ringe) abdestilliert und der verbleibende Rückstand unter Verwendung einer 15 cm langen, heizbaren Vigreux-Kolonne fraktioniert i. Vak. destilliert. Man erhielt 2.3 g (62%) **2** als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 120°, n_D^{20} 1.5838.



3*H*-3-Benzosilepin (3): Zu einer Suspension von 8.9 g (35 mMol) *Tris-[tert.-butyloxy]-lithiumaluminiumhydrid* in 80 ccm absol. Äther wurde bei -25° unter Argonatmosphäre eine Lösung von 3.4 g (15 mMol) **3.3-Dichlor-3*H*-3-benzosilepin (1)** in 30 ccm absol. Äther innerhalb von 20 Min. unter Rühren zuge tropft. Danach rührte man eine Stde. bei Raumtemperatur und erhitze noch 30 Min. unter Rückfluß. Hierauf wurde unter Argon auf einer Drucknutsche von den Salzen abfiltriert und der Äther über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Den verbleibenden Rückstand digerierte man mit Petroläther (40–60°), filtrierte abermals unter Argon, vertrieb den Petroläther und fraktionierte den Rückstand i. Vak. Es wurden 1.4 g (60%) **3** als farblose Flüssigkeit vom Sdp._{1.5} 80° gewonnen.



[56/72]