

Fluorierte, methoxylierte und gemischt substituierte 3H-3-Benzosilepine¹⁾

Leonhard Birkofer* und Hatim Haddad

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 23. Dezember 1976

Bei der Reaktion von 3,3-Dichlor-3H-3-benzosilepin (1) mit Natriumfluorid, Natriummethylat und Phenyllithium entstehen 3,3-Difluor- (2), 3,3-Dimethoxy- (3), 3,3-Diphenyl- (4) und 3-Chlor-3-phenyl-3H-3-benzosilepin (5). – 3-Chlor-3-methyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (7) wird mit NBS in 1- und 5-Stellung bromiert, aus dem resultierenden Dibrom-Derivat 8 wird durch Dehydrobromierung das 3-Chlor-3-methyl-3H-3-benzosilepin (9) gebildet. 3-Chlor-3-phenyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (6) kann nicht in der gleichen Weise zu 5 dehydriert werden. – 7 wird hydrolytisch in Bis(3-methyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin-3-yl)-ether (10) übergeführt.

Fluorinated, Methoxylated and Differently Substituted 3H-3-Benzosilepins¹⁾

The reaction of 3,3-dichloro-3H-3-benzosilepin (1) with sodium fluoride, sodium methoxide and phenyl lithium leads to 3,3-difluoro- (2), 3,3-dimethoxy- (3), 3,3-diphenyl- (4) and 3-chloro-3-phenyl-3H-3-benzosilepin (5). – 3-Chloro-3-methyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (7) has been brominated with *N*-bromosuccinimide in the positions 1 and 5, to form the dibromo product 8 which has been transformed into 3-chloro-3-methyl-3H-3-benzosilepin (9) via dehydrobromination. – The preparation of 5 in the same manner as 9 – through bromination of 3-chloro-3-phenyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (6) and dehydrobromination – was not successful. Compound 7 has been transformed into bis(3-methyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin-3-yl) ether (10) by hydrolysis.

Unsere bisherigen Arbeiten über substituierte 3H-3-Benzosilepine haben ergeben, daß diese Verbindungsklasse je nach Art der Substituenten auf verschiedene Weise zugänglich ist. So wird das 3,3-Diphenyl-3H-3-benzosilepin (4)²⁾ aus dem 3,3-Diphenyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin erhalten, indem man diese Verbindung mit *N*-Bromsuccinimid zum 1,5-Dibromderivat bromiert und anschließend mittels einer organischen Base dehydrobromiert. Eine rein thermische Bromwasserstoff-Abspaltung führt nicht zum Ziel. Im Gegensatz hierzu kann 3,3-Dichlor-3H-3-benzosilepin (1)³⁾ aus 1,5-Dibrom-3,3-dichlor-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin nur durch thermische Dehydrobromierung gewonnen werden. Bei der Synthese von 3,3-Dimethyl-3H-3-benzosilepin scheiterte schon die Bromierung des 3,3-Dimethyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepins⁴⁾. Es ist aber aus dem 3,3-Dichlorderivat 1 mittels Austauschs des Chlors

¹⁾ LXIV. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; LXIII. Mitteil.: L. Birkofer und J. Schramm, Liebigs Ann. Chem. 1977, 760.

²⁾ L. Birkofer und H. Haddad, Chem. Ber. 102, 432 (1969).

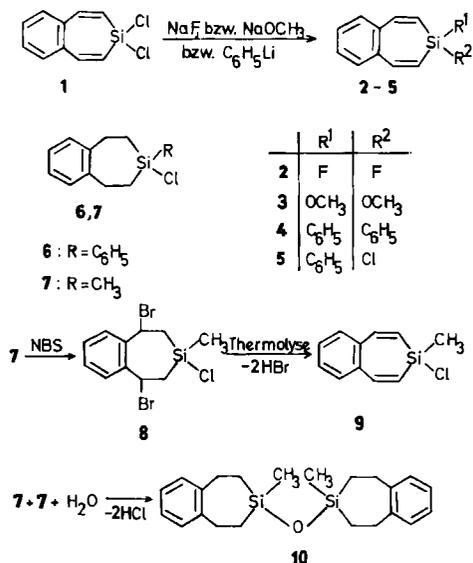
³⁾ L. Birkofer, H. Haddad und H. Zamarlik, J. Organomet. Chem. 25, C 57 (1970).

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

durch Methylgruppen darstellbar⁵⁾. **1** erschien somit als eine wichtige Schlüsselsubstanz zur Synthese von sonst schwer oder nicht zugänglichen Benzosilepinen.

So gelang es uns bereits bei Raumtemperatur, durch Einwirkung von Natriumfluorid auf **1** in Acetonitril das 3,3-Difluor-3H-3-benzosilepin (**2**) in 95proz. Ausbeute zu erhalten. Ebenso leicht lassen sich die beiden Halogene durch Natriummethylat zum 3,3-Dimethoxy-3H-3-benzosilepin (**3**) ersetzen. Während das 3,3-Diphenyl-3H-3-benzosilepin (**4**) über die Tetrahydroverbindung nur in 13proz. Ausbeute gewonnen wurde²⁾, konnten wir **4** aus **1** durch Umsetzung mit 2 Moläquiv. Phenyllithium in 36proz. Ausbeute herstellen.

Analog versuchten wir auch ein unsymmetrisch substituiertes Benzosilepin, das 3-Chlor-3-phenyl-3H-3-benzosilepin (**5**), durch Halogenaustausch zu synthetisieren. Erwartungsgemäß wird bei der Reaktion von **1** mit einem Moläquiv. Phenyllithium **5** kristallin erhalten.



Zur Gewinnung von **5** analog der Synthese des 3,3-Diphenyl-3H-3-benzosilepins (**4**)²⁾ über die Tetrahydroverbindung setzten wir die Digrynard-Verbindung des 1,2-Bis(β-bromethyl)benzols⁶⁾ mit Trichlorphenylsilan zu 3-Chlor-3-phenyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (**6**) um. Die Bromierung von **6** mit *N*-Bromsuccinimid ergab ein Öl, das beim Dehydrobromierungsversuch lediglich Zersetzungsprodukte, aber nicht die gewünschte Verbindung **5** lieferte.

Ein weiteres unsymmetrisch substituiertes Benzosilepin, das 3-Chlor-3-methyl-3H-3-benzosilepin (**9**), läßt sich jedoch nicht aus **1** durch Reaktion mit einem Moläquiv. Methylolithium darstellen. Die gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsproduktes deutete auf eine Mischung von unverändertem **1**, 3,3-Dimethyl-3H-3-benzosilepin und nur geringe Mengen von **9**. Aus der Bildung von 3,3-Dimethyl-3H-3-benzosilepin kann geschlossen werden, daß Methylolithium sofort mit den beiden Chloratomen

⁵⁾ L. Birkofer und H. Haddad, Chem. Ber. **105**, 2101 (1972).

⁶⁾ C. W. Muth, D. O. Steiniger und Z. B. Papanastassiou, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1006 (1955).

von **1** reagiert. Auch die Reaktion von **1** mit Methylmagnesiumchlorid lieferte nicht die gewünschte Verbindung **9**, sondern die gleichen Produkte wie Methyllithium.

Deshalb versuchten wir **9** über 3-Chlor-3-methyl-1,2,4,5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepin (**7**) zu erhalten, welches durch Umsetzung der Digignard-Verbindung von 1,2-Bis-(β -bromomethyl)benzol mit Trichlormethylsilan entstand.

7 wurde mit NBS in die 1,5-Dibromverbindung **8** übergeführt und diese ließ sich thermisch zu 3-Chlor-3-methyl-3*H*-3-benzosilepin (**9**) dehydrobromieren.

Bei der gaschromatographischen Untersuchung des Rohproduktes von **7** zeigte sich, daß eine Verbindung in kleinen Mengen anwesend ist, die offenbar einen sehr hohen Siedepunkt hat. Die Vermutung, es könnte sich um ein Hydrolyseprodukt von **7** handeln, und zwar um den Bis(3-methyl-1,2,4,5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepin-3-yl)ether (**10**), konnte durch Synthese bestätigt werden. Beim Erhitzen von **7** in wäßrigem Acetonitril entsteht nahezu quantitativ **10**.

Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, danken wir für die Unterstützung der Arbeit. — Die Massenspektren wurden in liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. *G. Schmidtberg* aufgenommen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten mit Silylverbindungen müssen unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden. — Massenspektren: Spektrometer CH5 der Firma Varian-MAT GmbH, Bremen, gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett & Packard, Modell 500. — ¹H-NMR-Spektren: Spektrometer A-60 A der Firma Varian GmbH, Darmstadt. — Infrarot-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 521.

3,3-Difluor-3*H*-3-benzosilepin (2): In eine Lösung von 3.36 g (800 mmol) Natriumfluorid in 10 ml absol. Acetonitril wurde bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 2.27 g (100 mmol) 3,3-Dichlor-3*H*-3-benzosilepin (**1**) in 100 ml absol. Acetonitril innerhalb von 2 min eingetropfelt, wobei sich ein Niederschlag von Natriumchlorid abschied. Anschließend wurde zur Vervollständigung der Umsetzung 30 min auf 90–100°C erwärmt, nach dem Abkühlen das Salz abfiltriert und mit wenig Acetonitril gewaschen. Beim Einengen des Filtrates unter vermindertem Druck verblieb ein blaßgelber, öligler Rückstand, der bei Raumtemp. mit Petrolether (70–80°C) digeriert wurde. Man filtrierte die unlöslichen Bestandteile ab und dampfte die erhaltene Lösung i. Vak. ein. Dabei wurde ein farbloses Öl isoliert, das in der Kälte (5°C) schuppenartig kristallisierte: 1.85 g (95%) **2**. Nach der Sublimation (30°C/1 Torr) schmolz **2** bei 64°C.

IR (CCl₄/CS₂): 3055, 3020, 2990 (C–H), 1598 (C=C), 904, 875 cm⁻¹ (Si–F). — ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int.}): τ = 2.24 (d, $J_{1,2}$ = 16 Hz, 1-H), 3.83 (d, $J_{1,2}$ = 16 Hz, 2-H), 2.56 (mc, H_{ar}).

C₁₀H₈F₂Si (194.3) Ber. C 61.82 H 4.15 F 19.56 Gef. C 61.78 H 4.16 F 19.61

3,3-Dimethoxy-3*H*-3-benzosilepin (3): Zu einer Lösung von 800 mg (35 mmol) Natrium in 30 ml absol. Methanol wurde unter Argonatmosphäre und Rühren eine Lösung von 3.8 g (16.8 mmol) **1** in 20 ml absol. Ether bei –15°C zugetropft. Man ließ auf Raumtemp. kommen und erhitze noch 1 h unter Rückfluß, filtrierte das gebildete Natriumchlorid unter Argon mit Hilfe einer Drucknutsche ab und entfernte das Lösungsmittel durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne. Die Fraktionierung des Rückstandes bei 80°C/0.5 Torr lieferte 2.1 g (59%) **3** als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit.

IR (Film): 3050, 2980 (C–H), 1590 (C=C), 1070 cm⁻¹ (Si–CH₃). — ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int.}): τ = 2.41 (d, $J_{1,2}$ = 15.5 Hz), 3.9 (d, $J_{1,2}$ = 15.5 Hz), 2.67 (mc, H_{ar}), 6.6 (s, Si(OCH₃)₂).

C₁₂H₁₄O₂Si (218.3) Ber. C 66.02 H 6.41 Si 12.86 Gef. C 66.01 H 6.53 Si 13.01

3,3-Diphenyl-3H-3-benzosilepin (4): Zu einer Lösung von 1.13 g (5 mmol) **1** in 20 ml absol. Ether wurden unter Argonatmosphäre bei -20°C unter kräftigem Rühren 14 ml (11 mmol) einer etherischen Phenyllithium-Lösung getropft. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. gekommen war, wurde noch 1 h unter Rückfluß erwärmt. Anschließend versetzte man unter Eiskühlung mit 10 ml 10proz. wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung, trennte die Etherphase ab und extrahierte die wäbr. Lösung noch dreimal mit je 10 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck hinterblieb ein gelber, zähflüssiger Rückstand, der mit Pentan/Methylenchlorid (9:1) an Kieselgel (0.2–0.5 nm; 30–70 mesh; Firma E. Merck) chromatographiert wurde (Säulenlänge 1.5 m, $\varnothing = 3$ cm). Nach dem Abziehen des Eluierungsmittels erhielt man eine farblose kristalline Substanz, die aus Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$) umkristallisiert wurde: 560 mg (36%) **4** vom Schmp. 95°C ; der Misch.-Schmp. mit einer authentischen Probe²⁾ zeigte keine Depression.

3-Chlor-3-phenyl-3H-3-benzosilepin (5): 7.4 g (330 mmol) **1** in 30 ml absol. Ether wurden unter Argonatmosphäre bei -20°C und kräftigem Rühren zu 38 ml (400 mmol) etherischer Phenyllithium-Lösung getropft. Nach langsamem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemp. wurde noch 2 h unter Rückfluß erhitzt, das gebildete Lithiumchlorid unter Argon mit Hilfe einer Drucknutsche abfiltriert und der Ether über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Das zurückgebliebene, gelbe Öl ergab bei der fraktionierenden Destillation als Hauptfraktion ein blaßgelbes Öl vom Sdp. $145-150^{\circ}\text{C}/2$ Torr, das in der Kälte erstarrte. Ausb. 2.5 g (28%); **5** schmolz aus Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$) bei 58°C .

IR (CCl_4/CS_2): 3055, 3020, 2985 (C–H), 1585 (C=C), 520 cm^{-1} (Si–Cl). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\tau = 2.41$ (d, $J_{1,2} = 15$ Hz, 1-H), 3.76 (d, $J_{1,2} = 15$ Hz, 2-H), 2.35–2.85 (m, H_{ar}). – MS (70 eV): $m/e = 268$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClSi}$ (268.8) Ber. C 71.48 H 4.87 Cl 13.19 Gef. C 71.49 H 5.21 Cl 12.79

3-Chlor-3-phenyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (6): In ein Gemisch aus 16.8 g (0.7 mol) Magnesium-Spänen und 70 ml absol. Ether wurde bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre eine Lösung von 73 g (250 mmol) 1,2-Bis(β -bromethyl)benzol⁶⁾ in 350 ml absol. Ether langsam eingetropft. Man erwärmte das Reaktionsgemisch unter Rühren 2 h auf 40°C , ließ dann auf Raumtemp. abkühlen und tropfte die so vorbereitete Grignard-Lösung unter Argonatmosphäre und intensivem Rühren in eine Lösung von 52.8 g (250 mmol) Trichlorphenylsilan in 900 ml absol. Ether. Anschließend erhitze man unter ständigem Rühren 8 h unter Rückfluß, filtrierte nach dem Erkalten die während der Umsetzung entstandenen Magnesiumsalze mit Hilfe einer Drucknutsche ab und wusch mit Ether. Das Filtrat wurde unter strengem Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. eingeeengt und der verbleibende Rückstand mit heißem Petrolether ($60-80^{\circ}\text{C}$) digeriert. Man filtrierte von ungelösten Salzen ab und dampfte das Filtrat unter vermindertem Druck ein. Dabei wurden 30.8 g (45%) **6** als gelbes Öl erhalten, das nach kurzer Abkühlung durchkristallisierte. Aus Petrolether ($60-80^{\circ}\text{C}$) kamen farblose Kristalle vom Schmp. 115°C .

IR (CCl_4/CS_2): 3070, 3015 (C–H), 635 cm^{-1} (Si–Cl). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , $\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\tau = 2.4-2.8$ (m, H_{ar}), 2.90 (s, H_{phenyl}), 6.5–7.4 (m, 1-H), 8.25–9.16 (m, 2-H). – MS (70 eV): $m/e = 272$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClSi}$ (272.9) Ber. C 70.43 H 6.27 Cl 12.99 Gef. C 70.38 H 6.15 Cl 12.92

3-Chlor-3-methyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (7): In ein Gemisch aus 19.4 g (0.8 mol) Magnesium-Spänen und 70 ml absol. Ether wurde bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre eine Lösung von 87.6 g (300 mmol) 1,2-Bis(β -bromethyl)benzol⁶⁾ in 400 ml absol. Ether eingetropft. Man erwärmte unter Rühren 2 h auf 40°C , ließ dann auf Raumtemp. abkühlen, tropfte die so vorbereitete Grignard-Lösung unter Argon und starkem Rühren in eine Lösung von 44.8 g (300 mmol) Trichlormethylsilan in 1 Liter absol. Ether und erhitze anschließend 7 h unter Rück-

fluß. Nach dem Erkalten wurde vom entstandenen Magnesiumhalogenid mit Hilfe einer Drucknutsche abfiltriert, das Filtrat eingengt und der verbleibende Rückstand mit heißem Petrolether (60–80°C) digeriert. Man entfernte die ungelösten Bestandteile, engte das Filtrat ein und destillierte den öligen Rückstand über eine Vigreux-Kolonne. Als Hauptfraktion gingen beim Sdp. 134°C/12 Torr 30.4 g (48%) **7** als farblose Flüssigkeit über.

IR (CCl₄/CS₂): 3060, 3015 (C–H), 1250, 802 (Si–CH₃), 612 cm⁻¹ (Si–Cl). – ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int.}): τ = 3.02 (s, H_{ar}), 6.7–7.7 (m, 1-H), 8.5–9.5 (m, 2-H), 9.78 (s, SiCH₃). – MS (70 eV): m/e = 210.

C₁₁H₁₅ClSi (210.8) Ber. C 62.68 H 7.17 Cl 16.81 Gef. C 62.56 H 7.27 Cl 16.85

3-Chlor-3-methyl-3H-3-benzosilepin (**9**)

1,5-Dibrom-3-chlor-3-methyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (**8**): Eine Lösung von 12.6 g (60 mmol) **7** in 140 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 23.2 g (130 mmol) *N*-Bromsuccinimid und einer katalytischen Menge (ca. 200 mg) α,α'-Azoisobuttersäuredinitril versetzt. Der Reaktionskolben wurde in ein 100°C-Ölbäd eingetaucht, worauf unter starkem Schäumen die Reaktion eintrat. Nach Abklingen der Reaktion erwärmte man noch weitere 30 min, ließ die Mischung erkalten und filtrierte das Succinimid mit Hilfe einer Drucknutsche unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff ab. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 24 g **8** als tiefbraunes Öl, das ohne zusätzliche Reinigung weiter verwendet wurde.

Thermische Dehydrobromierung von **8** zu **9**: 24 g des öligen **8** wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben bis zur beginnenden Bromwasserstoff-Abspaltung langsam auf 100°C erhitzt, anschließend wurde die Badtemp. im Verlauf von 2 h allmählich auf 160°C erhöht. Nach beendeter Umsetzung wurde auf Raumtemp. abgekühlt und i. Vak. über eine 5 cm lange Kolonne destilliert. Es wurden 6 g (48%) eines Öls – bezogen auf 24 g **8** – vom Sdp. 118–125°C/0.4 Torr erhalten, das bei 0°C zum größten Teil erstarrte.

Zur Reinigung wurde vom anhaftenden gelben Öl befreit, wegen eines eventuell eingetretenen Halogenaustauschs mit 2.1 g (15 mmol) frisch bereitetem Silberchlorid-Pulver versetzt und 3 h bei 120°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Gemisch mit 10 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff versetzt, filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Bei der anschließenden fraktionierenden Vakuumdestillation erhielt man als Hauptfraktion ein blaßgelbes Öl vom Sdp. 147–148°C/12 Torr, das in der Kälte zu hellgelben Kristallen erstarrte. Sublimation bei 30°C/1 Torr oder Umkristallisation aus Pentan ergab 1.2 g (10%) **9**, bezogen auf **7**; farblose Kristalle vom Schmp. 68°C.

IR (CCl₄/CS₂): 3052, 3010, 2975 (C–H), 1582 (C=C), 1240 (Si–CH₃), 558 cm⁻¹ (Si–Cl). – ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int.}): τ = 2.60 (d, J_{1,2} = 15 Hz, 1-H), 3.90 (d, J_{1,2} = 15 Hz, 2-H), 2.75 (mc, H_{ar}), 9.56 (s, SiCH₃). – MS (70 eV): m/e = 206.

C₁₁H₁₁ClSi (206.8) Ber. C 63.90 H 5.36 Cl 17.14 Gef. C 64.17 H 5.05 Cl 16.74

Bis(3-methyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin-3-yl)ether (**10**): 2.1 g (100 mmol) **7** in 15 ml Ether wurden unter Rühren mit einer Mischung aus 10 ml Ether, 200 mg Wasser und 5 ml Acetonitril versetzt. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde auf Raumtemp. abgekühlt und dann das Lösungsmittelgemisch unter vermindertem Druck abgezogen. Anschließend digerierte man den verbleibenden, öligen Rückstand mit heißem Petrolether (60–80°C), filtrierte von ungelösten Anteilen ab und engte das Filtrat i. Vak. ein. Das zurückbleibende farblose Öl, das in der Kälte erstarrte, wurde aus Methanol umkristallisiert: 1.74 g (95%) **10** vom Schmp. 68°C.

IR (KBr): 1250 (Si–CH₃), 1081 cm⁻¹ (Si–O–Si). – ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int.}): τ = 2.86 (s, H_{ar}), 6.6–7.5 (m, 1-H), 8.8–9.4 (m, 2-H), 9.78 (s, SiCH₃). – MS (70 eV): m/e = 366.

C₂₂H₃₀OSi₂ (366.7) Ber. C 72.06 H 8.27 Si 15.32 Gef. C 72.25 H 7.81 Si 15.47