

SILICIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN

LXXIII *. HYDRIERTE 2,4-DIOXA-SILEPINE, -SILOCINE UND -SILONINE

LEONHARD BIRKOFER *, WOLFGANG GRÜNER und OSKAR STUHL

*Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1,
 D-4000 Düsseldorf 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 7. Februar 1980)

Summary

Silylation of the diols I—V with hexamethylcyclotrisilazane (VI) leads to the 3,3-dimethyl derivatives of hydrogenated 2,4-dioxa-*cis*- (VII) and -*trans*-benzo- (VIII), -cyclohexeno- (IX), -cyclohexadieno- (X) and -naphtho-3-silepines (XI). The diols XVIII and XXI yield with VI 3,3-dimethyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydronaphtho-3*H*-3-silocine (XIX) and -dibenzo-3*H*-3-silonine (XXII). The reaction of I—V, XVIII and XXI with dichlorodiphenylsilane (XII) in the presence of triethylamine leads to the 3,3-diphenyl derivatives XIII—XVII, XX and XXIII.

Zusammenfassung

Durch Silylierung der Dirole I—V mit Hexamethylcyclotrisilazan (VI) erhält man die 3,3-Dimethyl-Derivate der hydrierten 2,4-Dioxa-*cis*- (VII) und -*trans*-benzo- (VIII), -cyclohexeno- (IX), -cyclohexadieno- (X) und -naphtho-3-silepine (XI). Die Dirole XVIII und XXI ergeben mit VI 3,3-Dimethyl-2,4-dioxa-tetrahydro-naphtho-3*H*-3-silocin (XIX) und -dibenzo-silonin (XXII). Die Reaktion von I—V, XVIII und XXI mit Dichlordiphenylsilan (XII) führt in Gegenwart von Triethylamin zu 3,3-Diphenyl-Derivaten XIII—XVII, XX und XXIII.

Nach der von uns durchgeführten Synthese von 2,4-Dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepinen [1] lag es nahe noch weitere Silepine sowie auch Silocin- und Silonin-Derivate herzustellen.

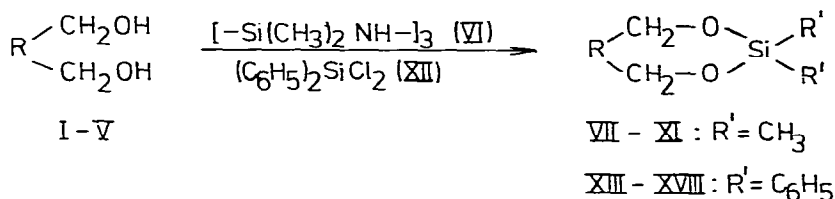
Zu diesem Zwecke wurden *cis*- (I) und *trans*-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan (II), 1,2-Bis(hydroxymethyl)-4-cyclohexen (III), 1,2-Bis(hydroxymethyl)-3,5-cyclohexadien (IV), 2,3- (V) und 1,8-Bis(hydroxymethyl)naphthalin (XVIII)

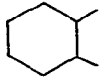
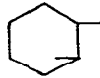
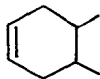
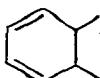
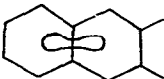
* LXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

sowie 2,2'-Bis(hydroxymethyl)-diphenyl (XXI) mit Hexamethylcyclotrisilazan (VI) bzw. Dichlordiphenylsilan (XII) zur Reaktion gebracht.

Bei der Umsetzung von I und II mit VI und XII konnten 3,3-Dimethyl-*cis*- (VII) und -*trans*-2,4-dioxa-perhydro-3-benzosilepin (VIII) sowie die entsprechenden 3,3-Diphenyl Derivate XIII und XIV erhalten werden.

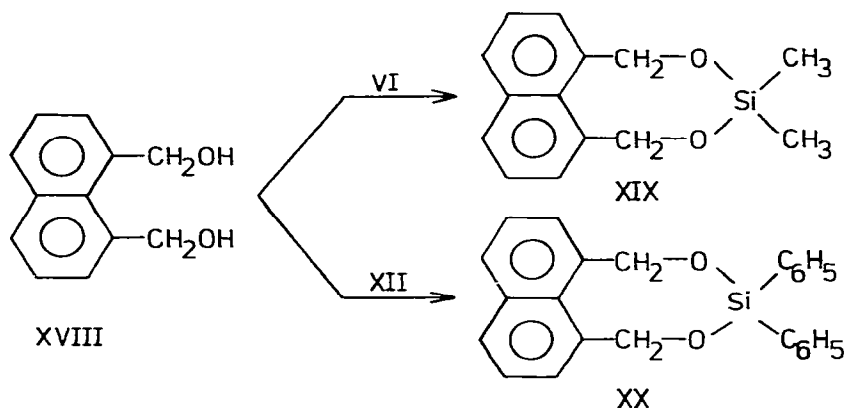
Es ist bemerkenswert, dass aus den beiden isomeren Diolen I und II die Silepine VII und VIII bzw. XIII und XIV in jeweils nahezu gleichen Ausbeuten entstehen. Die Verbindungen III und IV führten bei der Reaktion mit VI und XII zu 3,3-Dimethyl- (IX) und 3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5,6,7-hexahydro-cyclohexeno[4,5-*f*]-3*H*-silepin (XV) bzw. zu 3,3-Dimethyl- (X) und 3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5,6,7-hexahydro-cyclohexadieno-3*H*-3-silepin (XVI), wobei IX, X, XV und XVI als *cis-trans*-Gemisch vorliegen. Das Diol V ergab mit VI und XII 3,3-Dimethyl- (XI) und 3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-naphtho[2,3-*f*]-3*H*-3-silepin (XVII).



	R	
I		VII , XIII
II		VIII , XIV
III		IX , XV
IV		X , XVI
V		XI , XVII

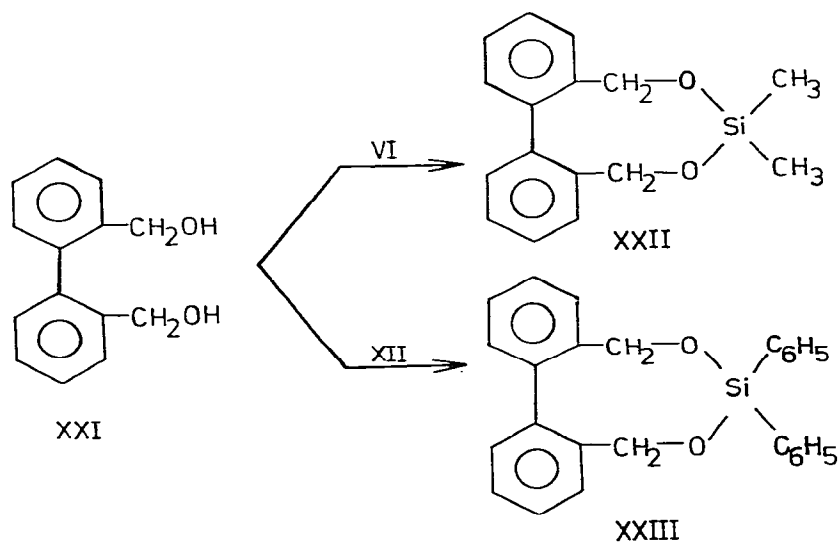
a: Gemisch von *cis*- und *trans*-Verbindungen

Nachdem sich die Silepine als stabil erwiesen, wurde die Synthese weiterer mit aromatischen Ringen kondensierten Silacyclen durchgeführt. Die Umsetzung von XVIII mit VI und XII lieferte unter Ringschluss 3,3-Dimethyl- (XIX) bzw. 3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-naphtho[1,8-*8a-f,g*]-3*H*-3-silocin (XX) und aus XXI konnten mit VI und XII 3,3-Dimethyl- (XXII) und



3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-dibenzo[*f,h*]-3*H*-3-silonin (XXIII) gewonnen werden.

Bei den Verbindungen VII–X handelt sich um leicht bewegliche, wasserklare Flüssigkeiten mit z.T. charakteristischem Geruch. Die Produkte XIII–XVI, XXII und XXIII sind viskose Flüssigkeiten, wobei XIII–XV und XXIII nach einiger Zeit kristallin erstarrten. XI, XVII, XIX und XX fielen schon bei der Umsetzung kristallin an. Die genannten Verbindungen sind alle hydrolyseempfindlich, lassen sich jedoch bei vollkommenem Luftausschluss unter trockenem Argon unbegrenzt aufbewahren.



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden im geschlossenen Röhrchen mit dem automatischen Schmelzpunktbestimmungsapparat FP1 der Firma Mettler, Giessen bestimmt. Massenspektren: Spektrometer CH-5 der Firma Varian MAT GmbH, Bremen, gekoppelt mit einem Gaschromatographen

TABELLE 1

SIEDE- UND SCHMELZPUNKTE, BRECHUNGSINDIZES UND AUSBEUTEN DER VERBINDUNGEN II-V, XVIII UND XXI

Verbindung	Sdp. (°C/Torr)	Schm. (°C)	Brechungsindex	Ausbeute (%)
II	—	62–63 Lit. [4]: 63–64	—	79 Lit. [4]: 82
III	89/93/0.1	— 33 Lit. [5]	n_D^{20} 1.5094°	75 Lit. [5]: 79
IV	104/111/0.1	—	n_D^{20} 1.5168°	56
V	—	159 Lit. [6]: 160	—	74 Lit. [6]: 72
XVIII	—	156–157 Lit. [7]: 157–158	—	71 Lit. [7]: 74
XXI	—	111–112 Lit. [8]: 112	—	72 Lit. [8]: 80

der Fa. Hewlett—Packard, Modell 5000. ¹H-NMR-Spektren: Spektrometer WP-80-CW der Fa. Bruker, Karlsruhe, sowie Spektrometer A 60A der Fa. Varian GmbH, Darmstadt. IR-Spektren: Perkin—Elmer-Spektrometer Modell 521.

Darstellung der Diole II–V, XVIII und XXI [2]

Zu 28.5 g (0.75 mol) LiAlH₄ in 500 ml abs. Ether liess man eine Lösung von 0.5 mol der betreffenden Dicarbonsäure (*trans*-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, *cis*–*trans*-4-Cyclohexen- und -3,5-Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure, Naphthalin-2,3-dicarbonsäure und Diphensäure) bzw. 0.75 mol Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid bei der Darstellung von XVIII in 200 ml abs. THF so langsam unter Rühren zutropfen, dass bei Eiskühlung eine Innentemperatur von 10° C nicht überschritten wurde. Hierauf rührte man 3 h lang bei Raumtemperatur und erhitze dann 8 h unter Rückfluss. Unter Kühlung wurde durch Zutropfen von Eiswasser hydrolysiert und das ausfallende Salz durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Nach Abtrennen der etherischen Phase extrahierte man die wässrige Phase dreimal mit je 200 ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen mit einer Natriumchloridlösung und trocknete über Na₂SO₄. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde bei den jeweiligen Verbindungen wie folgt aufgearbeitet: Verbindung II: Ausfällung mit Hexan aus einer Lösung in Benzol; Verbindung III: fraktionierte Destillation; Verbindung IV: fraktionierte Destillation; Verbindung V: Umkristallisation aus Benzol/Methanol (1/1); Verbindung XVIII: Umkristallisation aus Benzol/Methanol (1/1); Verbindung XXI: Umkristallisation aus Hexan/Essigester (1/1).

Weitere Daten siehe Tab. 1*.

1,2-Bis(hydroxymethyl)-3,5-cyclohexadien (IV). IR (Film): 3100–3600 (OH), 3020 (CH=CH), 1740 cm⁻¹ (C=C); ¹H-NMR (Aceton-*d*₇, TMS_{int}, 60

* Verbindung I wurde von der Firma EGA-Chemie, D 7924 Steinheim bezogen.

TABELLE 2

SIEDE- UND SCHMELZPUNKTE, BRECHUNGSINDIZES, AUSBEUTEN, SUMMENFORMELN UND ELEMENTARANALYSEN DER VERBINDUNGEN VII-XI, XIII-XVII, XIX, XX, XII UND XXIII

Verbindung	Sdp. (°C/Torr) Schmp. (°C)	Brechungsindex	Ausbeute (%)	Summenformel	Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%))		
					C	H	Si
VII	48/0.1	n_D^{20} 1.4627°	59	$C_{10}H_{20}O_2Si$	59.87 (59.95)	10.06 (10.06)	13.69 (14.02)
VIII	51/0.1	n_D^{20} 1.4586°	51	$C_{10}H_{20}O_2Si$	60.02 (59.95)	10.13 (10.06)	13.80 (14.02)
IX	50/0.1	n_D^{20} 1.4335°	52	$C_{10}H_{18}O_2Si$	60.47 (60.55)	9.10 (9.15)	14.01 (14.16)
X	77-80/0.1	n_D^{20} 1.4837°	51	$C_{10}H_{16}O_2Si$	60.52 (61.18)	8.24 (8.21)	14.38 (14.31)
XI	155/0.1 117	—	24	$C_{14}H_{16}O_2Si$	68.97 (68.81)	6.66 (6.60)	11.11 (11.49)
XIII	167/0.05 48	n_D^{20} 1.5624°	52	$C_{20}H_{24}O_2Si$	74.10 (74.03)	7.48 (7.45)	8.91 (8.65)
XIV	152/0.04 54	n_D^{20} 1.5667°	56	$C_{20}H_{24}O_2Si$	73.71 (74.03)	7.51 (7.45)	8.75 (8.65)
XV	168/0.07 84	—	49	$C_{20}H_{22}O_2Si$	74.54 (74.49)	6.90 (6.88)	9.00 (8.71)
XVI	186/0.1 —	n_D^{20} 1.5872°	47	$C_{20}H_{20}O_2Si$	74.14 (74.96)	6.33 (6.29)	9.31 (8.76)
XVII	— 207	—	48	$C_{24}H_{20}O_2Si$	78.02 (78.22)	5.51 (5.47)	7.97 (7.62)
XIX	148/0.1 93	—	25	$C_{14}H_{16}O_2Si$	68.88 (68.81)	6.64 (6.60)	11.21 (11.49)
XX	— 186	—	44	$C_{24}H_{20}O_2Si$	78.00 (78.22)	5.55 (5.47)	7.93 (7.62)
XXII	128/0.1	n_D^{20} 1.5650°	48	$C_{16}H_{18}O_2Si$	71.31 (71.07)	6.81 (6.71)	10.43 (10.33)
XXIII	183/0.07 101	—	57	$C_{26}H_{22}O_2Si$	79.11 (79.15)	5.69 (5.62)	7.17 (7.12)

MHz): δ 2.00–2.40 (m, $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-$), 3.05–3.45 (m, CH_2-O), 4.04 (s, OH), 5.25–5.75 (m, $\text{CH}=\text{CH}$); Massenspektrum (70 eV): m/e 122 (2.5%, $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$), m/e 79 (100%, $[\text{M} - \overset{|}{\text{C}}_2\text{H}_5\text{OH}]^+$). Gef.: C, 68.53; H, 8.15. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ ber.: C, 68.55; H, 8.63%.

Darstellung der Verbindungen VII–XI, XIX und XXII

Eine Lösung von 66 mmol des betreffenden Diols (I–V, XVIII, XXI) und 4.84 g (22 mmol) Hexamethylcyclotrisilazan (VI) [3] in 50 ml abs. Benzol wurde unter einer trockenen Argon-atmosphäre bei stetem Rühren innerhalb 8 h unter Rückfluss erhitzt, das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen im Vakuum eingengt und der Rückstand über eine heizbare 20 cm-Kolonne fraktioniert (Siehe Tab. 2).

3,3-Dimethyl-cis-2,4-dioxa-perhydro-3-benzosilepin (VII). IR (Film): 1240, 845, 790 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1090 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS_{int} , 60 MHz): δ 0.03 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.3–2.0 (m, CH_2 , $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-$), 3.5–4.2 (m, CH_2-O); Massenspektrum (70 eV): m/e 200 (5.6%, M^{++}), m/e 185 (100%, $[\text{M} - \overset{|}{\text{C}}\text{H}_3]^+$).

3,3-Dimethyl-trans-2,4-dioxa-perhydro-3-benzosilepin (VIII). IR (Film): 1240, 850, 790 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1085 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS_{int} , 60 MHz): δ 0.03 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.0–2.1 (m, CH_2 , $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-$), 3.74 (d, CH_2-O , J 3.8 Hz); Massenspektrum (70 eV): m/e 200 (6%, M^{++}), m/e 185 (100%, $[\text{M} - \overset{|}{\text{C}}\text{H}_3]^+$).

3,3-Dimethyl-2,4-dioxa-1,2,4,5,6,7-hexahydrocyclohexeno[4,5-f]-3H-3-silepin (IX). IR (Film): 3018 ($\text{CH}=\text{CH}$), 1645 ($\text{C}=\text{C}$); 1243, 840, 787 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1095 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{int} , 60 MHz): δ 0.09 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2.19 (s, CH_2 , $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-$), 3.8–4.2 (m, CH_2-O), 5.85–5.95 (m, $\text{CH}=\text{CH}$); Massenspektrum (70 eV): m/e 198 (9.5%, M^{++}), m/e 183 (6.5%, $[\text{M} - \overset{|}{\text{C}}\text{H}_3]^+$).

3,3-Dimethyl-2,4-dioxa-1,2,4,5,6,7-hexahydro-cyclohexadieno-3H-3-silepin (X). IR (Film): 3030 ($\text{CH}=\text{CH}$), 1250, 850, 790 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1105 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{int} , 60 MHz): δ 0.15 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 2.58–2.85 (m, $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-$), 3.65–4.13 (m, CH_2-O), 5.50–6.20 (m, $\text{CH}=\text{CH}$), Massenspektrum (70 eV): m/e 196 (14.3%, M^{++}), m/e 181 (10.7%, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$).

3,3-Dimethyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-naphtho[2,3-f]-3H-3-silepin (XI). IR (KBr): 1600, 1500 ($\text{C}=\text{C}$), 1258, 840, 785 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1065 ($\text{Si}-\text{O}-\text{C}$), 3050, 3008 cm^{-1} (H_{ar}); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{int} , 60 MHz): δ 0.18 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.13 (s, CH_2-O), 7.5–8.1 (m, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): m/e 244 (88.0%, M^{++}), m/e 199 (100%, $[\text{M} - \overset{|}{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}]^+$).

3,3-Dimethyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-naphtho[1,8,8a-f,g]-3H-3-silocin (XIX). IR (KBr): 1600, 1500 ($\text{C}=\text{C}$), 1260, 850, 790 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1060 ($\text{Si}-\text{O}-\text{C}$), 3060 cm^{-1} (H_{ar}); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{int} , 60 MHz): δ 0.06 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 5.38 (s, CH_2-O), 7.4–8.1 (m, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): m/e 244 (100%, M^{++}), m/e 199 (85.1%, $[\text{M} - \overset{|}{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}]^+$).

3,3-Dimethyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-dibenzo[f,h]-3H-3-silonin (XXII). IR (Film): 1600, 1460 ($\text{C}=\text{C}$), 1245, 840, 790 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1070 ($\text{Si}-\text{O}-\text{C}$), 3055, 3015 cm^{-1} (H_{ar}); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{int} , 60 MHz): δ 0.11 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 4.79 (s, CH_2-O), 7.35–8.0 (m, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): m/e 270 (32.6%, M^{++}), m/e 255 (31.5%, $[\text{M} - \overset{|}{\text{C}}\text{H}_3]^+$).

Darstellung der Verbindungen XIII–XVII, XX und XXIII

Zu einer Lösung von 70 mmol des jeweiligen Diols (I–V, XVIII, XXI) und 14.17 g (0.14 mol) Triethylamin in 275 ml abs. Benzol wurden langsam unter ein trockenen Argonatmosphäre 17.73 g (70 mmol) Dichlordiphenylsilan (XII), gelöst in 85 ml abs. Benzol, zugetropft, anschliessend wurde ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das abgeschiedene Triethylaminhydrochlorid filtrierte man mittels einer Drucknutsche unter Argon ab und engte die klare Lösung im Vakuum ein. Bei den Produkten XIII–XVI und XXIII fraktionierte man den Rückstand über eine heizbare 20 cm-Kolonne, während sich XVII und XX durch Umkristallisation aus abs. DMF reinigen liessen (Siehe Tab. 2).

3,3-Diphenyl-cis-2,4-dioxa-perhydro-3-benzosilepin (XIII). IR (Film): 1584 (C=C), 1420, 1110 (Si(C₆H₅)₂), 1080 (Si–O–C); 3065, 3040, 3020 cm⁻¹ (H_{ar}); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int}, 60 MHz): δ 1.20–2.21 (m, CH₂, –CH–), 3.82–4.44 (m, CH₂O), 7.27–8.07 (m, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 324 (0.9%, M⁺), *m/e* 246 (100%, [M – C₆H₆]⁺).

3,3-Diphenyl-trans-2,4-dioxa-perhydro-3-benzosilepin (XIV). IR (Film): 1584 (C=C), 1420, 1110 (Si(C₆H₅)₂), 1080 (Si–O–C), 3065, 3040, 3020 cm⁻¹ (H_{ar}); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int}, 60 MHz): δ 0.6–2.0 (m, CH₂, –CH–), 3.68–4.18 (d, CH₂O, *J* 4 Hz), 7.37–8.09 (m, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 324 (1.2%, M⁺), *m/e* 246 (100%, [M – C₆H₆]⁺).

3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5,6,7-hexahydro-cyclohexeno[4,5-*f*]-3H-3-silepin (XV). IR (Film): 3030 (CH=CH), 1585, 1474 (C=C_{ar}), 1650 (C=C_{olef}), 1428, 1120 (Si(C₆H₅)₂), 1060 (Si–O–C), 3060, 3040, 2998 cm⁻¹ (H_{ar}); ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int}, 60 MHz): δ 2.22 (s, CH₂, –CH–), 3.91–4.12 (m, CH₂–O), 5.62–5.78 (m, CH=CH), 7.32–7.99 (m, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 322 (6.6%, M⁺), *m/e* 244 (100%, [M – C₆H₆]⁺).

3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5,6,7-hexahydro-cyclohexadieno-3H-3-silepin (XVI). IR (Film): 1588 (C=C), 1423, 1110 (Si(C₆H₅)₂), 1045 (Si–O–C), 3065, 3042, 3028 cm⁻¹ (H_{ar}); ¹H-NMR (DMF-*d*₇, TMS_{int}, 80 MHz): δ 2.55–3.0 (m, –CH–), 3.78–4.25 (m, CH₂–O), 5.50–6.25 (m, CH=CH), 7.30–8.00 (m, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 320 (25.0%, M⁺), *m/e* 242 (39.1%, [M – C₆H₆]⁺).

3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-naphtho[2,3-*f*]-3H-3-silepin (XVII). IR (KBr): 1584, 1495 (C=C), 1420, 1108 (Si(C₆H₅)₂), 1050 (Si–O–C), 3055, 3005 cm⁻¹ (H_{ar}); ¹H-NMR (DMF-*d*₇, TMS_{int}, 80 MHz): δ 5.38 (s, CH₂–O), 7.40–8.25 (m, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 368 (14.4%, M⁺), *m/e* 290 (45.5%, [M – C₆H₆]⁺).

3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-naphtho[1,8,8a-*f,g*]-3H-3-silocin (XX). IR (KBr): 1584, 1495 (C=C), 1420, 1118 (Si(C₆H₅)₂), 1038, (Si–O–C), 3060, 3045, 3035, 3017, 3008 cm⁻¹ (H_{ar}); ¹H-NMR (DMF-*d*₇, TMS_{int}, 80 MHz): δ 5.74 (s, CH₂–O), 7.25–8.25 (m, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 368 (82.0%, M⁺), *m/e* 290 (48.3%, [M – C₆H₆]⁺).

3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-dibenzo[*f,h*]-3H-3-silonin (XXIII). IR (KBr): 1585, 1480 (C=C), 1420, 1110 (Si(C₆H₅)₂), 1060 (Si–O–C), 3060, 3045, 3018, 3010 cm⁻¹ (H_{ar}); ¹H-NMR (DMF-*d*₇, TMS_{int}, 80 MHz): δ 4.78 (s, CH₂–O), 7.21–8.00 (m, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 394 (5.8%, M⁺), *m/e* 316 (100%, [M – C₆H₆]⁺).

Dank

Die IR- und ¹H-NMR-Spektren wurden in dankenswerter Weise von Herrn Dr. H. Haddad und die Massenspektren von Herrn. Dr. G. Schmidtberg sowie Herrn Dr. N. Lichtenstein aufgenommen.

Literatur

- 1 L. Birkofer und O. Stuhl, *J. Organometal. Chem.*, 164 (1979) C1.
- 2 *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, S. 549, 12. Auflage, Berlin 1973.
- 3 St.D. Brewer und Ch.F. Haber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3888.
- 4 D.E. Applequist und N.D. Werner, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 48.
- 5 F.J. Marner und L. Jaenicke, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2202.
- 6 J. Altman und D. Ginsburg, *Tetrahedron*, 27 (1971) 93.
- 7 V. Boekelheide und G.K. Vick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 653.
- 8 F.J. Kakis, M. Fetizon, N. Douchkine, M. Golfier, Ph. Mourgues und Th. Frange, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 523.