

Preliminary communication

SILICIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN

LXVIII*. SPIROBENZOSILEPINE

LEONHARD BIRKOFER* und HATIM HADDAD

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, D-4000 Düsseldorf (Deutschland)

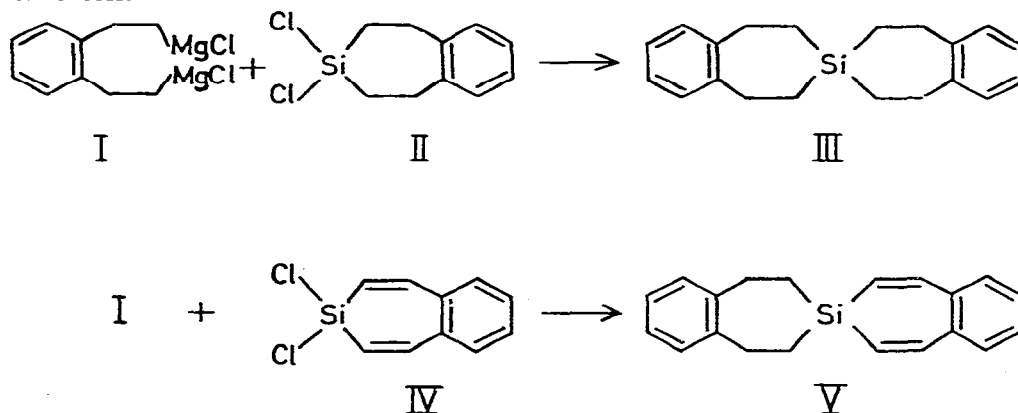
(Eingegangen den 2. Oktober 1978)

Summary

3,3'-Spirobi[1,2,4,5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepine] and spiro[1,2,4,5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepine-3,3'-3'*H*-3'-benzosilepine] were synthesized.

3,3-Dichlor-1,2,4,5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepin (II) [2] und 3,3-Dichlor-3*H*-3-benzosilepin (IV) [3] sind sehr reaktive Verbindungen, bei denen sich die Chloratome sehr leicht substituieren lassen und die deshalb zur Gewinnung von weiteren 3,3-disubstituierten Benzosilepinen dienen [4,5].

Auch die bislang noch unbekanntenen Spirobenzosilepine vermochten wir aus II und IV zu synthetisieren. Setzt man die Digrignard-Verbindung des 1,2-Bis-(β -bromethyl)benzols (I) mit II bzw. IV um, werden das 3,3'-Spirobi[1,2,4,5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepin] (III) und Spiro[1,2,4,5-tetrahydro-3*H*-3-benzosilepin-3,3'-3'*H*-3'-benzosilepin] (V) als kristalline Verbindungen erhalten.



*LXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden mit dem Modell CH5 der Varian MAT GmbH, Bremen, die Protonenresonanzspektren mit dem Gerät A-60A der Firma Varian GmbH, Darmstadt und das IR-Spektrum mit dem Spectrometer, Typ F521 der Firma Perkin—Elmer aufgenommen.

3,3'-Spiro-bi[1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin] (III)

Zu 4.8 g (200 mmol) Magnesiumspänen in 20 ml absol. Ether wird bei Raumtemperatur unter Argon eine Lösung von 14.6 g (50 mmol) 1,2-Bis-(β -bromethyl)benzol in 40 ml absol. Ether zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur überführt man die Grignard-Lösung in einen Tropftrichter, fügt sie unter starkem Rühren tropfenweise zu einer Lösung von 11.5 g (50 mmol) 3,3-Dichlor-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (II) in 630 ml absol. Ether und 140 ml absol. THF, und rührt noch weitere 17 h bei 40°C. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch nach Abkühlen auf Raumtemperatur über eine Drucknutsche von den entstandenen Mg-Salzen abfiltriert, und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt. Zur Reinigung und vollständigen Entfernung der unlöslichen Mg-Salze versetzt man den Rückstand mit Ethylacetat, filtriert erneut ab und engt nochmals am Rotationsverdampfer ein. Das zurückbleibende gelbe Öl löst man in wenig Chloroform, lässt die Lösung über eine Kieselgel-Säule (Kieselgel: E. Merck, Darmstadt, 230—400 mesh; Säule: 50 cm Länge, 3 cm Durchmesser) laufen und eluiert mit einem Gemisch aus Petrolether/Chloroform (40/60). Nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Methanol/Chloroform werden 4.5 g (30.8%) III vom Schmp. 115°C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$: (CCl_4 ; TMS_{int}): τ 9.21 (m, 2-H), 7.15 (m, 1-H), 2.95 ppm (s, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): m/e 292 (M^+). Gef.: C, 81.97; H, 8.06, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Si}$ ber.: C, 82.12; H, 8.27%.

Spiro[1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin-3,3'-3'H-3'-benzosilepin] (V)

Die aus 2.1 g (90 mmol) Magnesiumspänen in 15 ml absol. Ether und 8.7 g (30 mmol) 1,2-Bis-(β -bromethyl)benzol in 30 ml absol. Ether hergestellte Grignard-Lösung wird wie bei der Darstellung von III unter starkem Rühren zu einer Lösung von 6.7 g (30 mmol) 3,3-Dichlor-3H-3-benzosilepin (IV) in 400 ml Ether und 80 ml THF gegeben und 48 h erhitzt. Nach Abkühlen giesst man das Reaktionsgemisch in eine Ammoniumchlorid-Eismischung (5 g/50 g), trennt die Etherschicht ab, extrahiert die wässrige Schicht mit Ether, wäscht die vereinigten Etherlösungen mit Wasser bis zur Neutralität und trocknet mit wasserfreiem Magnesiumsulfat. Nach Abziehen des Ethers am Rotationsverdampfer bleiben 4 g gelbes Öl zurück, das in wenig Chloroform gelöst, auf eine Kieselgel-Säule (Kieselgel: E. Merck, Darmstadt, 230—400 mesh; Säule: 50 cm Länge, 3 cm Durchmesser) aufgetragen und mit einem Gemisch aus Petrolether/Chloroform (40/60) eluiert wird. Durch erneute Chromatographie unter obigen Bedingungen

und nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Methanol wurden 860 mg (10%) V vom Schmp. 66°C erhalten.

IR(CCl₄): 1580 cm⁻¹ ν (C=C). ¹H-NMR (CCl₄; TMS_{int}): τ 9.61 (m, 2-H), 7.15 (m, 1-H), 4.06 (d, 2-H Olef. $J_{1,2}$ 15 Hz) 2.67 ppm (d, 1-H Olef. $J_{1,2}$ 15 Hz); Massenspektrum (70 eV): m/e 288 (M^+). Gef.: C, 83.26; H, 7.10; Si, 9.42, C₂₀H₂₀Si ber.: C, 83.27; H, 6.98; Si, 9.73%.

Literatur

- 1 L. Birkofer und Th. Kühn, Chem. Ber., 111 (1978) 3119.
- 2 L. Birkofer und E. Krämer, Chem. Ber., 102 (1969) 427.
- 3 L. Birkofer, H. Haddad und H. Zamarlik, J. Organometal. Chem., 25 (1970) C57.
- 4 L. Birkofer und H. Haddad, Chem. Ber., 105 (1972) 2101.
- 5 L. Birkofer und H. Haddad, Chem. Ber., 110 (1977) 3314.