

Preliminary communication

Siliciumorganische Verbindungen

LXIX*. 2,4-Dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepine
und 3,3'-Spiro-bi[2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-
benzosilepin]

Leonhard Birkofer * und Oskar Stuhl

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

(Eingegangen den 27. Oktober 1978)

Summary

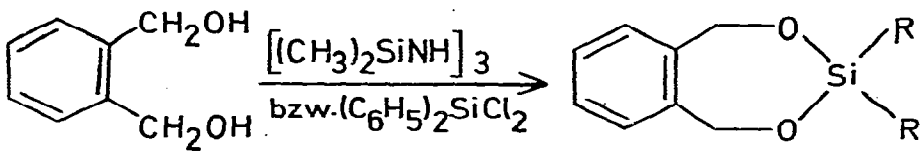
3,3-Dimethyl-(II) and 3,3-diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepine (III) can be obtained by reaction of 1,2-bis(hydroxymethyl)-benzene (I) with hexamethylcyclotrisilazane and dichlorodiphenylsilane, respectively. I reacts with tetramethoxysilane to form 3,3'-spiro-bi[2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepine] (IV).

In Weiterführung unserer Arbeiten über Benzosilepine [1-6] versuchten wir 2,4-Dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepine darzustellen. Durch cyclisierende Silylierung von 1,2-Bis-(hydroxymethyl)-benzol (I) mit Hexamethylcyclotrisilazan erhält man das erwartete 3,3-Dimethyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (II) als farblose Flüssigkeit. Wird I mit Dichlordiphenylsilan in Anwesenheit von

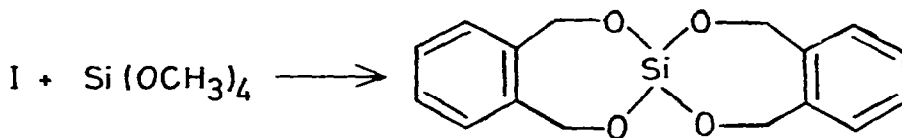
*LXVIII.Mitteilung siehe Ref. 1.

Triethylamin reagieren lassen, gelangt man zu dem gut kristallisierenden 3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (III).

Während die Reaktion von I mit Tetrachlorsilan nur zu polymeren Produkten führt, ergibt die Umsetzung mit Tetramethoxysilan das in glänzenden Kristallen anfallende 3,3'-Spiro-bi[2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin] (IV).



I

II: R = CH₃III: R = C₆H₅

IV

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen unter Feuchtigkeitsausschluß (trockene Argonatmosphäre durchgeführt werden. Massenspektren: Spektrometer CH 5 der Firma Varian-MAT GmbH, Bremen, gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett & Packard, Modell 500. ¹H-NMR-Spektren: Spektrometer A-60A der Firma Varian GmbH, Darmstadt; sowie WP-80-CW der Firma Bruker, Karlsruhe. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 521.

3,3-Dimethyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (II)

Eine Lösung von 8.9 g (65 mmol) 1,2-Bis(hydroxymethyl)benzol (I) und 4.7 g (22 mmol) Hexamethylcyclotrisilazan[7] in 50 ml absol. Xylol erhitzte man bei kräftigem Rühren unter einer trockenen Argonatmosphäre im Verlauf von 8 h auf ca. 135°C (Badtemp.), wobei sich die Reaktionsmischung im Laufe der Umsetzung dunkelrot färbte. Nach dem Abkühlen wurde ein geringer dunkler Niederschlag mit Hilfe einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Fraktionierung des Rückstandes bei 113°C/12 Torr lieferte 4.6 g (36.4 %) II als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, n_D^{24} 1.5120. IR (Film): 3060, 3010, 2950, 2850, 1447 (C-H); 1250, 850, 790 (Si(CH₃)₂); 1075 (Si-O-C); 760 cm⁻¹ (Ar, 1,2-disubst.). ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int}): τ = 9.95 (s, Si(CH₃)₂), 5.14 (s, -CH₂-), 2.87 (s, H_{ar}); Massenspektrum: (70eV) m/e = 194 (25 %, M⁺). Gef.: C, 61.93; H, 7.38; Si, 14.47, C₁₀H₁₄O₂Si ber.: C, 61.77; H, 7.26; Si, 14.44 %.

3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,2,4,5-tetrahydro-3H-3-benzosilepin (III)

Zu einer Lösung von 19.32 g (0.14 mol) 1,2-Bis(hydroxymethyl)benzol (I), 28.33 g (0.28 mol) Triethylamin in 550 ml absol. Benzol tropfte man im Verlauf von 3 h 35.45 g (0.14 mol) Dichlordiphenylsilan, gelöst in 170 ml absol. Benzol, vorsichtig zu. Nach beendeter Zugabe erfolgte dreistündiges Erhitzen unter Rückfluß und einer Argonatmosphäre. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene

Triethylaminhydrochlorid mittels einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß entfernt und das Filtrat i. Vak. eingengt. Den verbleibenden Rückstand (38.6 g) kristallisierte man aus 150 ml absol. Benzol um, löste die Kristalle in 350 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff, filtrierte unter Luftausschluß, engte das Filtrat i. Vak. ein und kristallisierte erneut aus 100 ml Benzol um. Hierbei wurden 14.0 g (31.4 %) III in Form weißlich schimmernder Kristalle vom Schmp. 130.6°C erhalten. IR (KBr): 3060, 3010, 2850, 1440 (C-H); 1425, 1110 (Si(C₆H₅)₂); 1055 cm⁻¹ (Si-O-C); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int}): τ = 4.88 (s, -CH₂-), 2.76 (s, H_{benzo}), 2.71 - 2.50 (m, H_{ar}), 2.45 - 2.25 (m, H_{ar}); Massenspektrum: (70 eV) m/e = 318 (5 %, M⁺). Gef.: C, 75.30; H, 5.65; Si, 8.82, C₂₀H₁₈O₂Si ber.: C, 75.43; H, 5.70; Si, 8.82 %.

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

Eine Lösung von 13.6 g (0.1 mol) 1,2-Bis(hydroxymethyl)-benzol (I), 7.6 g (50 mmol) Tetramethoxysilan, 130 ml absol. Benzol und etwa 100 mg Kaliumhydroxid erhitzte man bei kräftigem Rühren unter einer trockenen Argonatmosphäre im Verlauf von 8 h auf ca. 70°C (Badtemp.). Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung eingengt, zweimal mit je 150 ml absol. Benzol versetzt und wiederum i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde zunächst bei 80°C/0.05 Torr und darauf folgend noch weiter bei 140°C/0.05 Torr, 150°C/0.05 Torr sowie bei 160°C/0.01 Torr sublimiert. Hierbei erhielt man 4.3 g (14.3 %) IV in Form farblosen Kristallen vom Schmp. 159.5°C. IR (KBr): 3060, 3010, 2975, 2875, 1445 (C-H); 1045 (Si-O-C); 770 cm⁻¹ (Ar, 1,2-disubst.); ¹H-NMR (D₆ Aceton, TMS_{int}): τ = 5.05 (s, CH₂), 2.64 (s, H_{ar});

Massenspektrum: (70 eV) $m/e = 300$ (100 %, M^+), Gef.:
C, 63.87; H, 5.41; Si, 9.36, $C_{16}H_{16}O_4Si$ ber.: C, 63.98;
H, 5.37; Si, 9.35 %.

Literatur

1. L. Birkofer und H. Haddad, J. Organometal. Chem. im Druck
2. L. Birkofer und E. Krämer, Chem. Ber., 102, (1969) 427
3. L. Birkofer und H. Haddad, Chem. Ber., 102, (1969) 432
4. L. Birkofer, H. Haddad und H. Zamarlik, J. Organometal. Chem. 25 (1970) C 57
5. L. Birkofer und H. Haddad, Chem. Ber., 105, (1972) 2101
6. L. Birkofer und H. Haddad, Chem. Ber., 110, (1977) 3314
7. St. D. Brewer und Ch. F. Haber, J. Amer. Chem. Soc., 70, (1948) 3888