

## Silylierte Biphenyl-Derivate, Benzoessäure-ethylester und Benzophenone durch regioselektive [4 + 2]-Cycloadditionen<sup>1,2)</sup>

Leonhard Birkofer\* und Bernd Wahle

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

Eingegangen am 2. Februar 1983

Die Cycloaddition der *N*-Methyl-2-pyridone **1a–d** mit Phenyl(trimethylsilyl)ethin (**2**) verläuft regioselektiv zu den Biphenyl-Derivaten **5a, 6b, 5c, d**. Entsprechend reagieren (Trimethylsilyl)propionsäure-ethylester (**3**) und Benzoyl(trimethylsilyl)ethin (**4**) mit **1a–c** zu silylierten Benzoessäureestern **5e, 6f, 5g** bzw. Benzophenonen **5h, 6i, 5j**.

### Silylated Biphenyl Derivatives, Ethyl Benzoates, and Benzophenones by Regioselective [4 + 2]-Cycloadditions<sup>1,2)</sup>

The cycloaddition of the *N*-methyl-2-pyridones **1a–d** with phenyl(trimethylsilyl)ethyne (**2**) proceeds regioselectively to give silylated biphenyl derivatives **5a, 6b, 5c, d**. Similarly the reactions of ethyl (trimethylsilyl)propionate (**3**) and of benzoyl(trimethylsilyl)ethyne (**4**) with **1a–c** afford the silylated ethyl benzoates **5e, 6f, 5g** and the benzophenones **5h, 6i, 5j**, respectively.

In einer früheren Arbeit<sup>3)</sup> zeigten wir, daß die Cycloaddition des unsymmetrisch substituierten 3-Phenyl-1,2,4,5-tetrazins mit Silylalkinen in vielen Fällen hoch regioselektiv verläuft. In Fortsetzung dieser Untersuchungen wandten wir uns den Cycloadditionen von 1-Methyl-2-pyridonen mit Silylethinen zu.

Bei der Cycloaddition von 1-Alkyl-2-pyridonen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden bei etwa 80 °C Derivate des 3-Oxo-2-azabicyclo[2.2.2]octa-5,7-diens erhalten, wobei der Bicyclus bei höherer Temp. (≈ 140 °C) unter Abspaltung von Isocyanat in das jeweilige Derivat des Phthalsäureesters übergeführt wird<sup>4,5)</sup>.

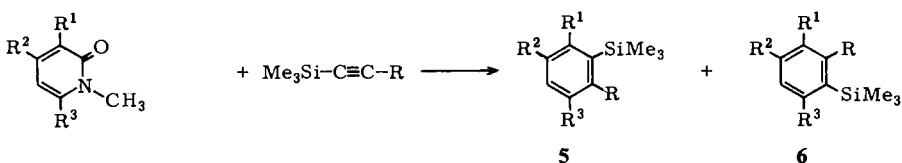
Wir wählten als Silylethin zunächst Phenyl(trimethylsilyl)ethin (**2**) und ließen dieses mit 1-Methyl- (**1a**), 1,3-Dimethyl- (**1b**), 1,4-Dimethyl- (**1c**) und 1,4,6-Trimethyl-2-pyridon (**1d**) reagieren. Im Gegensatz zu den Cycloadditionen von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit 2-Pyridonen<sup>4,5)</sup> benötigten diese Reaktionen mehrere Tage und Temperaturen zwischen 190 und 225 °C, wobei der primär entstehende Bicyclus nicht mehr zu fassen war. Während **1a** mit **2** nur 2-(Trimethylsilyl)biphenyl (**5a**) liefern konnte, das sich mit dem bereits beschriebenen Produkt<sup>6)</sup> als identisch erwies, waren bei der Addition von **2** mit **1b–d** jeweils zwei isomere Biphenyl-derivate zu erwarten. Die Reaktionen verliefen jedoch ausgesprochen regioselektiv, und es trat von den jeweils zwei möglichen Verbindungen stets nur eine in einem höheren Prozentsatz auf.

Aus **1b** erhielten wir 2-Methyl-6-(trimethylsilyl)biphenyl (**6b**) und **1c** bzw. **d** führten zu 4-Methyl-2-(trimethylsilyl)- (**5c**) sowie zu 2,4-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)biphenyl (**5d**). Die neben **6b** und **5c, d** entstandenen isomeren Biphenyle **5b** und **6c, d** konnten

nicht isoliert werden. Gaschromatographisch wurde folgende prozentuale Verteilung der Isomeren ermittelt: **6b**:**5b** = 85:5, **5c**:**6c** = 95:5 und **5d**:**6d** = 95:5.

Zur Strukturaufklärung wurden **6b** und **5c** nach einer von uns früher entwickelten und für diesen Fall etwas modifizierten Methode<sup>7)</sup> zu 2-Methyl-<sup>8)</sup>, und 4-Methylbiphenyl<sup>8)</sup> entsilyliert.

Die Identifizierung von **5d** gelang durch Vergleich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums mit den Spektren von **6b** und **5c**. Die chemische Verschiebung der Trimethylsilyl-Gruppe in **5d** entspricht mit  $\delta = -0.07$  dem für **6b** gefundenen Wert von  $-0.08$ ; der  $\delta$ -Wert der einen Methylgruppe stimmt mit  $\delta = 1.99$  mit dem Wert der Methylgruppe von **6b** (2.01) überein, während die andere Methylgruppe bei  $\delta = 2.38$  die gleiche chemische Verschiebung zeigt wie **5c** (2.36). Bemerkenswert ist, daß in den Verbindungen **6b**, **5c** und **d** die Methylgruppen sich ausschließlich in *m*-Position zur Trimethylsilyl-Gruppe und in *o*- sowie *p*-Stellung zur Phenylgruppe befinden.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>		R		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R
<b>1a</b>	H	H	H	<b>2</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>a</b>	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>1b</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>3</b>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>1c</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	<b>4</b>	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>c</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>1d</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			<b>d</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
						<b>e</b>	H	H	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
						<b>f</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
						<b>g</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
						<b>h</b>	H	H	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
						<b>i</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
						<b>j</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Als weiteres Silylalkin zur Addition mit **1a**–**c** wählten wir (Trimethylsilyl)propioisäure-ethylester (**3**). Dessen Reaktion mit **1a** führte bei 190 °C zu 2-(Trimethylsilyl)benzoesäure-ethylester (**5e**) und mit **1b**, **c** zu den Hauptisomeren 2-Methyl-6-(trimethylsilyl)- (**6f**) und 4-Methyl-2-(trimethylsilyl)benzoesäure-ethylester (**5g**). Weiterhin entstanden zwei Nebenisomere, bei denen es sich wahrscheinlich um 3-Methyl-2-(trimethylsilyl)- (**5f**) und 5-Methyl-2-(trimethylsilyl)benzoesäure-ethylester (**6g**) handelt (Isomerenverhältnis **6f**:**5f** = 77:23 und **5g**:**6g** = 75:25).

**6f** und **5g** ließen sich von ihren Isomeren **5f** und **6g** säulenchromatographisch abtrennen und auf diese Weise rein darstellen. Da in Benzolderivaten ein Proton benachbart zu einer Estergruppe eine größere Tieffeldverschiebung zeigt als benachbart zu einer Trimethylsilyl-Gruppe und die Nachbarschaft einer Methylgruppe eine leichte Hochfeldverschiebung hervorruft<sup>9)</sup>, sollte in **5g** der Wasserstoff mit der größten Tief-

feldverschiebung derjenige sein, der benachbart zur Ethylester-Gruppe steht und als Dublett, im isomeren 5-Methyl-2-(trimethylsilyl)benzoesäure-ethylester (**6g**) dagegen als Singulett auftreten. Deshalb weisen wir dem Dublett bei  $\delta = 7.95$  die Position 6 zu, während das Proton in 5-Position durch das Dublett mit der größten Hochfeldverschiebung bei  $\delta = 7.21$  repräsentiert wird; die Kopplung beider liegt mit  $J = 8$  Hz im erwarteten Bereich. Dem Proton in 3-Stellung ordnen wir das Singulett bei  $\delta = 7.50$  zu.

Wegen der Komplexität im aromatischen Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zogen wir zum Beweis, daß **6f** und nicht sein Isomeres **5f** das isolierte Hauptprodukt ist, die Entsilylierung heran. Es wurde hierbei 2-Methylbenzoesäure-ethylester<sup>10</sup> erhalten, was die Konstitution von **6f** beweist.

Die Cycloaddition des Benzoyl(trimethylsilyl)acetylen (**4**) an **1a** lieferte 2-(Trimethylsilyl)benzophenon (**5h**). **1b** und **c** ergaben mit **4** die jeweiligen Isomeren, und zwar 2-Methyl-6-(trimethylsilyl)benzophenon (**6i**) und vermutlich 3-Methyl-2-(trimethylsilyl)benzophenon (**5i**) (Verhältnis 75:25) bzw. 4-Methyl-2-(trimethylsilyl)benzophenon (**5j**) und 5-Methyl-2-(trimethylsilyl)benzophenon (**6j**) (Verhältnis 80:20). Auch hier konnten aus dem Isomerengemisch säulenchromatographisch nur jeweils die Hauptisomeren **6i** und **5j** isoliert werden.

Da ebenfalls wegen der Komplexität der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren im Aromatenbereich keine exakte Zuordnung zu treffen war, haben wir **6i** und **5j** entsilyliert, wobei 2-Methyl- und 4-Methylbenzophenon entstanden, die mit authentischen Präparaten<sup>11</sup> identisch waren.

Die Isomerenverhältnisse bei den durch Cycloaddition von **2**, **3** und **4** an **1b** und **c** entstandenen Verbindungen beweisen, daß die Reaktionen regioselektiv verlaufen, was bei der Umsetzung von **2** mit **1b** und **c** ganz besonders charakteristisch ist.

Die eingesetzten 2-Pyridone **1a–d** verhalten sich gegenüber den Dienophilen **2–4** als elektronenreiche Diene, da mit zunehmender Elektronenverarmung im Dienophil eine Verkürzung der Reaktionszeiten eintritt, wie die Umsetzungen mit **2** (5–25 d), mit **4** (80–84 h) und mit **3** (40–45 h) zeigen.

Die Massenspektren wurden liebenswürdigerweise von den Herren Dr. G. Schmidtberg und Dr. N. Lichtenstein und die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Herrn Dr. A. Steigel aufgenommen.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli, nicht korrigiert. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Spektrometer XL-100 der Firma Varian; interner Standard Tetramethylsilan, alle Messungen in  $\text{CDCl}_3$ . – Massenspektren: Varian MAT Bremen, Modell CH5, gekoppelt mit einem Hewlett-Packard-Gaschromatographen, Modell 5750; 2,50-m-Stahlsäulen von 2 mm innerem Durchmesser, gepackt mit Silicongummi (SE 30, SE 52) auf Chromosorb W(AWDMCS), 80–100 mesh. – Säulenchromatographische Trennung: Kieselgel Merck, 70–230 mesh, Säule  $150 \times 1.5$  cm. – Gaschromatographie: Hewlett-Packard-Gaschromatograph, Modell 5710 A; stationäre Phase Silicongummi (SE 30, SE 52) auf Chromosorb 80–100 mesh; Säule  $1.6 \text{ ft} \times 1/8''$  (Stahl) und  $6 \text{ ft} \times 1/4''$  (Glas); Trägergas He.

*Ausgangsprodukte:* Phenyl(trimethylsilyl)ethin (**2**)<sup>12</sup>, Benzoyl(trimethylsilyl)ethin (**4**)<sup>13</sup>, 1-Methyl-2-pyridon (**1a**)<sup>14</sup>, 1,3-Dimethyl-2-pyridon (**1b**)<sup>15</sup>, 1,4-Dimethyl-2-pyridon (**1c**)<sup>16</sup> und 1,4,6-Trimethyl-2-pyridon (**1d**)<sup>17</sup> wurden nach der Literatur gewonnen.

Tab. 1. Silylierte Biphenyle **6b**, **5c**, **d**, Benzoesäureester **5e**, **6f**, **5g** und Benzophenone **5h**, **6i**, **5j**

Nr. d. Verb.	Name	Reakt.-Zeit	Reakt.-temp. [°C]	g Ausb. (%)	Sdp. [°C]/Torr Schmp. [°C]	$n_D^{20}$	Summenformel (Molmasse)	C	H	Si
<b>5a</b>	2-(Trimethylsilyl)biphenyl	5 d	225	2.40 (27)	— 37.5 (Lit. <sup>9</sup> ) 37.4)	—	—	—	—	—
<b>6b</b>	2-Methyl-6-(trimethylsilyl)-biphenyl	10 d	225	1.45 (15)	— 44	—	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> Si (240.2)	Ber. 79.93 Gef. 79.97	8.39 8.35	11.69 11.60
<b>5c</b>	4-Methyl-2-(trimethylsilyl)-biphenyl	10 d	225	1.40 (14)	— 39	—	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> Si (240.2)	Ber. 79.93 Gef. 79.77	8.39 8.26	11.69 11.80
<b>5d</b>	2,4-Dimethyl-6-(trimethylsilyl)biphenyl	25 d	190	0.85 (8)	—	—	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> Si (254.5)	Ber. 80.24 Gef. 80.13	8.72 8.63	11.04 10.98
<b>5e</b>	2-(Trimethylsilyl)benzoesäure-ethylester	40 h	190	5.30 (60)	78/0.3	1.5050	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Si (222.4)	Ber. 64.81 Gef. 64.78	8.16 8.00	12.64 12.50
<b>6f</b>	2-Methyl-6-(trimethylsilyl)-benzoesäure-ethylester	45 h	190	2.05 (22)	77/0.07	1.5030	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (236.4)	Ber. 66.05 Gef. 65.98	8.53 8.40	11.89 11.81
<b>5g</b>	4-Methyl-2-(trimethylsilyl)-benzoesäure-ethylester	40 h	190	1.90 (20)	78/0.09	1.5088	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (236.4)	Ber. 66.05 Gef. 66.05	8.53 8.36	11.89 11.73
<b>5h</b>	2-(Trimethylsilyl)benzophenon	80 h	190	2.80 (34)	104/0.15 (Lit. <sup>18</sup> ) 106/25)	1.5712 (Lit. <sup>18</sup> ) 1.5714)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Si (254.4)	Ber. 75.53 Gef. 75.71	7.13 7.22	11.05 10.75
<b>6i</b>	2-Methyl-6-(trimethylsilyl)-benzophenon	84 h	190	1.05 (12)	105/0.08	1.5685	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (268.4)	Ber. 76.06 Gef. 76.03	7.51 7.51	10.47 10.47
<b>5j</b>	4-Methyl-2-(trimethylsilyl)-benzophenon	80 h	190	0.90 (11)	120/0.1 72	—	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si (268.4)	Ber. 76.06 Gef. 75.93	7.51 7.52	10.47 10.56

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren der Silyl-Verbindungen 5 und 6

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ , $\delta$ [ppm], $J$ [Hz]	MS (70 eV), $m/e$
<b>6b</b>	7.54–7.11 (m; 8H, arom.), 2.01 (s; 3H, CH <sub>3</sub> ), –0.08 (s; 9H, SiMe <sub>3</sub> )	240 (26%, M <sup>+</sup> ), 225 (100, M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> ), 209 (92.3), 73 (22.1, SiMe <sub>3</sub> )
<b>5c</b>	7.59–7.06 (m; 8H, arom.), 2.36 (s; 3H, CH <sub>3</sub> ), –0.02 (s, 9H, SiMe <sub>3</sub> )	240 (19.5%, M <sup>+</sup> ), 225 (100, M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> ), 209 (85.4), 73 (9.8, SiMe <sub>3</sub> )
<b>5d</b>	7.43–7.04 (m; 7H, arom.), 2.38 (s, 3H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> ), 1.99 (s, 3H, <i>o</i> -CH <sub>3</sub> ), –0.07 (s, 9H, SiMe <sub>3</sub> )	254 (19.6%, M <sup>+</sup> ), 239 (100, M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> ), 223 (51), 73 (9.1, SiMe <sub>3</sub> )
<b>5e</b>	8.01 (d, $J = 6$ , 1H, 6-H), 7.69 (d, $J = 6$ , 1H, 3-H), 7.45 (m, $J = 6$ , 2H, 4-, 5-H), 4.38 (q, $J = 7.5$ , 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.39 (t, $J = 7.5$ , 3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 0.34 (s, 9H, SiMe <sub>3</sub> )	207 (54%, M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> ), 179 (100, 207 – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), 161 (16.3), 73 (5.1, SiMe <sub>3</sub> )
<b>6f</b>	7.49–7.20 (m, 3H, arom.), 4.38 (q, $J = 7.5$ , 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.36 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.39 (t, $J = 7.5$ , 3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 0.29 (s, 9H, SiMe <sub>3</sub> )	221 (58.8%, M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> ), 193 (100, 221 – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), 175 (12.5), 73 (8.8, SiMe <sub>3</sub> )
<b>5g</b>	7.95 (d, $J = 8$ , 6-H), 7.50 (s, 3-H), 7.21 (d, $J = 8$ , 5-H), 4.36 (q, $J = 7.5$ , 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.39 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.38 (t, $J = 7.5$ , 3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 0.34 (s, 9H, SiMe <sub>3</sub> )	221 (63.6%, M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> ), 193 (100, 221 – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), 175 (12.1), 73 (5.6, SiMe <sub>3</sub> )
<b>5h</b>	7.95–7.33 (m, 9H, arom.), 0.28 (s, 9H, SiMe <sub>3</sub> )	253 (1.4%, M <sup>+</sup> – H), 239 (100, M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> ), 105 (6.2, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO), 77 (9.7, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 73 (4.1, SiMe <sub>3</sub> )
<b>6i</b>	7.87–7.14 (m, 8H, arom.), 2.07 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.08 (s, 9H, SiMe <sub>3</sub> )	267 (1%, M <sup>+</sup> – H), 253 (100, M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> ), 105 (7.1, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO), 77 (10%, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 73 (5.9, SiMe <sub>3</sub> )
<b>5j</b>	7.90–7.13 (m, 8H, arom.), 2.43 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.28 (s, 9H, SiMe <sub>3</sub> )	267 (0.9%, M <sup>+</sup> – H), 253 (100, M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> ), 105 (7.5, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO), 77 (10.3, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 73 (6.1, SiMe <sub>3</sub> )

(Trimethylsilyl)propionsäure-ethylester (3): Zu einer siedenden Lösung von 25.50 g (150 mmol) Bis(trimethylsilyl)ethin in 200 ml abs. Diethylether wird innerhalb 1 h eine äquimolare Menge *n*-Butyllithium gegeben (15proz. Lösung in *n*-Hexan; 150 mmol *n*-BuLi = 63.8 g Lösung). Die sich gelb färbende Lösung wird 48 h zum Sieden erhitzt, anschließend unter Feuchtigkeitsausschluß zu einer auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 17.9 g (165 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 200 ml Diethylether getropft, wobei sich die Lösung dunkel färbt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. gießt man in 250 ml Wasser, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase viermal mit je 400 ml Diethylether, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{MgSO}_4$  und destilliert über eine kurze beheizbare Kolonne. Ausb. 10.3 g (41%), Sdp.  $94^{\circ}\text{C}/30$  Torr;  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4616. Das Produkt ist identisch mit auf anderem Wege synthetisierten **3**<sup>19)</sup> (Sdp. <sup>19)</sup>  $83-85^{\circ}\text{C}/16$  Torr).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si}$  (170.3) Ber. C 56.42 H 8.28 Si 16.49 Gef. C 56.50 H 8.32 Si 16.56

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der silylierten Methylbiphenyle **5a**, **6b**, **5c** und **d**, der Methylbenzoesäure-ethylester **5e**, **6f** und **5g** und der Methylbenzophenone **5h**, **6i**, **5j**: Je 40 mmol (4.36, 4.92, 4.92 und 5.48 g) **1a-d** werden zusammen mit 50 mmol (8.72 g) **2** in 60 ml Benzol gelöst und in einem Edelstahl-Rührautoklaven erhitzt. Ebenso löst man 40 ml **1a-c** mit 50 mmol (8.51 g) **3** sowie 32 mmol (3.49, 3.94, 3.94 g) **1a-c** mit 40 mmol (8.09 g) **4** in je 70 ml Xylol und läßt ebenfalls in dem genannten Autoklaven reagieren (Reaktionszeiten s. Tab. 1). Anschließend fügt man noch etwa 100 ml Benzol bzw. Xylol hinzu und extrahiert die jeweilige Lösung dreimal mit je 50 ml 3proz. Salzsäure sowie zweimal mit je 30 ml kalt gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Benzol bzw. Xylol abgezogen und der jeweilige Rückstand in einer Mikrodestillationsapparatur destilliert. Die als Rohöle erhaltenen Verbindungen **5a**, **6b**, **5c** werden nach Chromatographieren über Kieselgel mit Hexan als Kristalle erhalten, während **5d** als Öl analysenrein gewonnen wird. Die Verbindungen **5e**, **6f** und **5g** sowie **5h**, **6i**, **5j** bilden nach der Destillation farblose Flüssigkeiten. **6f** wird von dem Isomeren **5f** durch Chromatographieren über Kieselgel mit Hexan als Laufmittel getrennt; die Trennung von **5g** und **6g** erfolgt chromatographisch mittels Hexan/Essigester (20:1) als Laufmittel; ebenso lassen sich **6i** und **5i** sowie **5j** und **6j** trennen (im letzten Fall Hexan/Essigester 30:1) (Näheres s. Tab. 1 und 2).

Entsilylierung von **6b**, **5c**, **6f**, **6i** und **5j**: Die Lösung von 720 mg (3.0 mmol) **6b** bzw. **5c** in 25 ml  $\text{CCl}_4$  wird mit 6 ml Eisessig und 5 ml 60proz. Schwefelsäure versetzt und unter kräftigem Rühren 15 h zum Sieden erhitzt. Nach Abtrennen der Säure wird die organische Phase mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung entsäuert, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Die Destillation des jeweiligen Rückstandes lieferte 420 mg (83%) 2-Methylbiphenyl vom Sdp.  $89-92^{\circ}\text{C}/2$  Torr (Lit.<sup>8)</sup>  $130-136^{\circ}\text{C}/27$  Torr) bzw. 400 mg (79%) 4-Methylbiphenyl vom Sdp.  $100-105^{\circ}\text{C}/3$  Torr und Schmp.  $46^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>8)</sup>  $134-136^{\circ}\text{C}/15$  Torr, Schmp.  $47.5^{\circ}\text{C}$ ).

Zur Entsilylierung von **6f** wird die Lösung von 945 mg (4.0 mmol) in 40 ml  $\text{CCl}_4$  mit 12 ml Eisessig und 10 ml konz. Schwefelsäure 2 h unter kräftigem Rühren auf  $60-70^{\circ}\text{C}$  erhitzt und nach der bei **6b** und **5c** beschriebenen Aufarbeitung destilliert. Es werden 450 mg (69%) 2-Methylbenzoesäure-ethylester erhalten; Sdp.  $80^{\circ}\text{C}/4$  Torr (Lit.<sup>10)</sup>  $102^{\circ}\text{C}/13$  Torr).

Zur Lösung von 540 mg (2.0 mmol) **6i** bzw. **5j** in 25 ml  $\text{CCl}_4$  werden 7.5 ml Eisessig und 6 ml konz. Schwefelsäure gegeben. Nach 5 h Erhitzen auf  $60-70^{\circ}\text{C}$  und Aufarbeiten wie bei **6b** und **5c** erhält man bei der Destillation 280 mg (71%) 2-Methylbenzophenon, Sdp.  $184^{\circ}\text{C}/25$  Torr (Lit.<sup>11)</sup>  $185^{\circ}\text{C}/25$  Torr) bzw. 240 mg (61%) 4-Methylbenzophenon, Sdp.  $155^{\circ}\text{C}/3$  Torr (Lit.<sup>11)</sup>  $177^{\circ}\text{C}/10$  Torr).

- 1) LXXXI. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; LXXX. Mitteil.: *L. Birkofer* und *B. Wahle*, Chem. Ber. **116**, 2564 (1983).
- 2) Aus der Dissertation *B. Wahle*, Univ. Düsseldorf 1981.
- 3) *L. Birkofer*, *E. Hänzel* und *A. Steigel*, Chem. Ber. **115**, 2574 (1982).
- 4) *G. P. Gisby*, *S. E. Royall* und *P. G. Sammes*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 501.
- 5) *U. Heep*, Tetrahedron **31**, 77 (1975).
- 6) *T. V. Molchanova*, *A. I. Kopylov*, *N. L. Burde*, *M. A. Bulatov*, *S. S. Spasskii* und *B. N. Lundin*, Tr. Inst. Khim., Akad. Nauk, SSSR, Ural, Filial No **13**, 17 (1966) [Chem. Abstr. **68**, 13069 h (1968)].
- 7) *L. Birkofer* und *M. Franz*, Chem. Ber. **105**, 1759 (1972).
- 8) *J. R. Sherwood*, *W. F. Short* und *R. Stansfield*, J. Chem. Soc. **1932**, 1832.
- 9) *E. Pretsch*, *T. Cleve*, *J. Seibl* und *W. Simon*, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin 1976.
- 10) *K. V. Auwers*, Liebigs Ann. Chem. **408**, 252 (1915).
- 11) *H. C. Brown* und *H. L. Young*, J. Org. Chem. **22**, 719 (1957).
- 12) *K. C. Frisch* und *R. B. Young*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4853 (1952).
- 13) *L. Birkofer*, *A. Ritter* und *H. Uhlenbrauck*, Chem. Ber. **96**, 3280 (1963).
- 14) *E. A. Prill* und *S. M. McElvain*, Org. Synth., Coll. Vol. **2**, 419 (1943).
- 15) *H. L. Bradlow* und *C. A. Vanderwerf*, J. Org. Chem. **16**, 73 (1951).
- 16) *R. Adams* und *W. Schrecker*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1186 (1949).
- 17) *U. Basu*, J. Indian Chem. Soc. **7**, 481 (1930).
- 18) *C. Eaborn*, *D. R. M. Walton* und *D. J. Young*, J. Chem. Soc. B **1969**, 15.
- 19) *C. S. Kraihanzel* und *M. L. Losee*, J. Org. Chem. **33**, 1983 (1968).

[28/83]