

Hydroxyalkylierung, Acylierung, Formylierung und Carboxylierung von 2-Nitro- und 2-Chlor-1-(trimethylsilyl)benzol¹⁾

Franz Effenberger* und Wolfgang Spiegler²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 13. November 1984

Die präparative Anwendung der basekatalysierten Carbodesilylierung von Aryltrimethylsilanen wird an den Umsetzungen von 2-Nitro- (**1a**) und 2-Chlor-1-(trimethylsilyl)benzol (**1b**) mit Aldehyden, Ketonen, Carbonsäurefluoriden bzw. -anhydriden, Dimethylformamid und Kohlendioxid beschrieben. In guten Ausbeuten werden dabei die entsprechenden [(Trimethylsiloxy)alkyl]benzole **3** und **8**, (Hydroxyalkyl)benzole **4**, **6** und **9**, die Benzophenone **12**, die Benzaldehyde **14** sowie die Benzoesäuren **17** erhalten. Die neue Methode ist eine nützliche Alternative zur elektrophilen Substitution sowie der Verwendung metallorganischer Verbindungen bei der Darstellung mehrfach substituierter Aromaten.

Hydroxyalkylation, Acylation, Formylation, and Carboxylation of 2-Nitro- and 2-Chloro-1-(trimethylsilyl)benzene¹⁾

The synthetic application of base-catalyzed carbodesilylation of aryltrimethylsilanes is demonstrated in the reactions of 2-nitro- (**1a**) and 2-chloro-1-(trimethylsilyl)benzene (**1b**) with aldehydes, ketones, acyl fluorides and carboxylic anhydrides, respectively, dimethylformamide, and carbon dioxide. The corresponding [(trimethylsiloxy)alkyl]benzenes **3** and **8**, (hydroxyalkyl)benzenes **4**, **6**, and **9**, the benzophenones **12**, the benzaldehydes **14**, and the benzoic acids **17** are obtained in good yields. The new method is a useful alternative to the normal electrophilic substitution or the application of organometallic compounds, respectively, for the synthesis of polysubstituted benzenes.

In der vorstehenden Arbeit haben wir über die prinzipiellen Möglichkeiten der durch Basen katalysierten Carbodesilylierung von Aryl- bzw. Heteroaryltrimethylsilanen mit Benzaldehyd berichtet¹⁾. Der unterschiedliche Einfluß verschiedener Basen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit von der Stabilität der als Zwischenstufen postulierten Aryl- bzw. Heteroaryl-Anionen konnte aufgezeigt und gedeutet werden¹⁾. In der vorliegenden Arbeit wird nun auf die präparative Anwendung dieses Reaktionstyps zur Darstellung mehrfach substituierter Benzolderivate eingegangen.

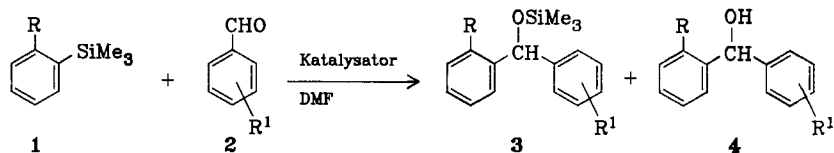
Die direkte Hydroxyalkylierung, Acylierung, Formylierung oder Carboxylierung von Acceptor-substituierten Aromaten wie z.B. Nitrobenzol mittels Friedel-Crafts-Reaktionen ist im allgemeinen nicht möglich; einerseits reicht das elektrophile Potential der elektrophilen Agentien in diesen Fällen nicht aus, andererseits bilden die Acceptor-substituierten Aromaten ($R = \text{NO}_2$, COR, CN etc.) mit den FC-Katalysatoren Komplexe, die einen elektrophilen Angriff an den Aromaten noch stärker erschweren³⁾. In der Regel werden deshalb die entsprechenden metallorganischen Verbindungen (Grignard- oder Lithium-Verbindun-

gen) hergestellt und mit Elektrophilen umgesetzt. Hierbei erfolgen jedoch häufig Nebenreaktionen, wie z.B. eine Weiterreaktion der bei der Acylierung gebildeten Ketone zu tertiären Alkoholen, eine Reaktion der metallorganischen Verbindungen mit funktionellen Gruppen (NO_2 , CN etc.)⁴⁾ oder bei den *ortho*-Halogenmetallorganylen eine Eliminierung zu den Arinen⁵⁾. Nur bei sehr niedrigen Reaktionstemperaturen (in der Regel $< -100^\circ\text{C}$) lassen sich manche der angeführten Folgereaktionen vermeiden⁶⁾.

Da bei den basisch katalysierten Carbodesilylierungen die als Zwischenstufen postulierten Aryl-Anionen im Vergleich zu den aus den Grignard- oder Lithiumverbindungen entstehenden Spezies offensichtlich weniger frei vorliegen¹⁾, sollten bei der Carbodesilylierung die unerwünschten Folgereaktionen nur in untergeordnetem Maße auftreten. Gerade bei Acceptor-substituierten Aromaten sollte deshalb die basisch katalysierte Carbodesilylierung zur Synthese mehrfach substituierter Aromaten eine nützliche präparative Ergänzung zu der Darstellung ausgehend von metallorganischen Verbindungen sein. Diese Annahmen konnten wir in vollem Umfang durch die nachstehend beschriebenen Umsetzungen von Nitro- und Chlor-substituierten (Trimethylsilyl)benzolen mit Aldehyden, Ketonen, Carbonsäurederivaten, Dimethylformamid und Kohlendioxid bestätigen.

1. Hydroxyalkylierungen mit Aldehyden und Ketonen

Die Umsetzungen von 2-Nitro- (**1a**) und 2-Chlor-1-(trimethylsilyl)benzol (**1b**) mit den Benzaldehyden **2a–f** führten in Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel in Gegenwart der Katalysatoren Kalium-*tert*-butylat (Me_3COK) bei 20°C oder Kaliumfluorid bei 100°C erwartungsgemäß zu den Trimethylsilylthern **3** bzw. den Benzhydrolen **4** (Tab. 1).



	R		R ¹		R	R ¹
1a	NO_2	2a	H	3a	NO_2	H
b	Cl	b	4-Cl	b	NO_2	4-Cl
		c	4- CH_3	c	NO_2	4- CH_3
		d	4- CH_3O	d, 4d	NO_2	4- CH_3O
		e	2-Cl	e	Cl	H
		f	3-Cl	f	Cl	2-Cl
				g	Cl	3-Cl
				h	Cl	4-Cl
				i, 4i	Cl	4- CH_3
				j	Cl	4- CH_3O

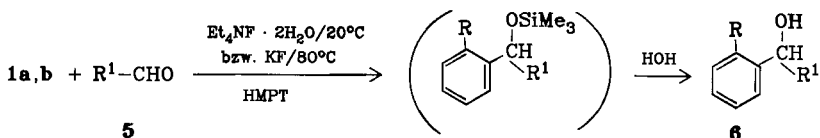
Die aliphatischen Aldehyde **5a, b** ließen sich mit **1a, b** nur mit Tetraethylammoniumfluorid ($\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bei 20°C oder mit KF bei 80°C in Hexamethyl-

Tab. 1. Basisch katalysierte Carbodesilylierung von 2-Nitro- (**1a**) und 2-Chlor-1-(trimethylsilyl)benzol (**1b**) mit substituierten Benzaldehyden **2** in DMF und mit Acet- (**5a**) bzw. *n*-Butyraldehyd (**5b**) in HMPT

1	Aldehyd	Katalysator (mol-%)	Reaktionszeit (h)	Reaktionstemp. (°C)		Produkt	Ausb. (%)
1a	2a	Me ₃ COK (10)	1	−60	3a	2-Nitro-1-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol	92 ^{a,1)}
1a	2a	Me ₃ COK (3,7)	1	20	3a		80 ^{b,1)}
1a	2b	KF (20)	10	100	3b	1-[(4-Chlorphenyl)(trimethylsiloxy)methyl]-2-nitrobenzol	74 ^{a)}
1a	2b	KF (16)	12	100	3b		37 ^{a)}
1a	2c	KF (10)	2	100	3c	2-Nitro-1-[<i>p</i> -tolyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol	47 ^{a)}
1a	2c	KF (20)	6	100	3c		50 ^{b)}
1a	2d	Me ₃ COK (15)	4	20	3d	1-[(4-Methoxyphenyl)(trimethylsiloxy)methyl]-2-nitrobenzol	42 ^{a)}
				+	4d	(4-Methoxyphenyl)(2-nitrophenyl)methanol	20 ^{a)}
1a	2d	Me ₃ COK (15)	4	20	3d		13 ^{b)}
1b	2a	Me ₃ COK (20)	1	−30	3e	1-Chlor-2-[phenyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol	80 ^{a,1)}
1b	2a	Me ₃ COK (5)	1	20	3e		74 ^{b,1)}
1b	2e	Me ₃ COK (10)	2	20	3f	1-Chlor-2-[(2-chlorphenyl)(trimethylsiloxy)methyl]benzol	61 ^{b)}
1b	2f	Me ₃ COK (10)	2	20	3g	1-Chlor-2-[(3-chlorphenyl)(trimethylsiloxy)methyl]benzol	58 ^{b)}
1b	2b	Me ₃ COK (10)	2	20	3h	1-Chlor-2-[(4-chlorphenyl)(trimethylsiloxy)methyl]benzol	60 ^{b)}
1b	2c	Me ₃ COK (23)	4	20	3i	1-Chlor-2-[(<i>p</i> -tolyl)(trimethylsiloxy)methyl]benzol	11 ^{a)}
				+	4i	(2-Chlorphenyl)- <i>p</i> -tolylmethanol	48 ^{a)}
1b	2d	Me ₃ COK (33)	4	20	3j	1-Chlor-2-[(4-methoxyphenyl)(trimethylsiloxy)methyl]benzol	52 ^{a)}
1b	2d	Me ₃ COK (30)	4	20	3j		38 ^{b)}
1a	5a	Et ₄ NF · 2H ₂ O (10)	1/2	20 ^{c)}	6a	1-(2-Nitrophenyl)ethanol	74 ^{b)}
1a	5b	KF (10)	10	80	6b	1-(2-Nitrophenyl)-1-butanol	74 ^{b)}
1b	5a	Et ₄ NF · 2H ₂ O (10)	12	20 ^{c)}	6c	1-(2-Chlorphenyl)ethanol	36 ^{b)}
1b	5b	KF (10)	12	80	6d	1-(2-Chlorphenyl)-1-butanol	46 ^{b)}

^{a)} Gaschromatographisch bestimmt. — ^{b)} Präparative, nicht optimierte Ausb. — ^{c)} Zutropf-temperatur 0°C.

phosphorsäuretriamid (HMPT) umsetzen, da in Gegenwart von Me_3COK als Katalysator bevorzugt Aldolreaktion erfolgte. Nach wäßriger Aufarbeitung wurden als Reaktionsprodukte die (Hydroxyalkyl)benzole **6** isoliert (Tab. 1).

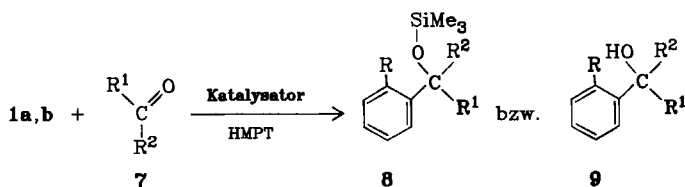


	5a	b
R ¹	CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂

	6a	b	c	d
R	NO ₂	NO ₂	Cl	Cl
R ¹	CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₂

Versuche zur Hydroxylierung von **1a, b** mit Formaldehyd und Chloral verliefen negativ. Die Wechselwirkung dieser Aldehyde mit dem Katalysator (Addition an die Carbonylgruppe) ist offensichtlich gegenüber der Addition an das Silicium stark bevorzugt und führt zu irreversiblen Folgereaktionen, z. B. Polymerisation des Formaldehyds bzw. der bekannten C—C-Bindungsspaltung beim Chloral unter Bildung von Chloroform und Formiat.

Von den aus sterischen und elektronischen Gründen im Vergleich zu den Aldehyden deutlich weniger carbonylaktiven Ketonen⁷⁾ setzten wir Benzophenon (**7a**), Aceton (**7b**) und Acetophenon (**7c**) mit den Arylsilanen **1a, b** unter Basekatalyse in HMPT als Lösungsmittel um. Die zu erwartenden Carbodesilylierungsprodukte **8** bzw. **9** wurden dabei je nach eingesetztem Keton in unterschiedlichen Ausbeuten erhalten (Tab. 2).



	7a	b	c	d
R ¹	Ph	CH ₃	Ph	[CH ₂] ₅
R ²	Ph	CH ₃	CH ₃	[CH ₂] ₅

	8a	9b	8c	8d	8e	9f	9g
R	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂	Cl	Cl	Cl
R ¹	Ph	CH ₃	Ph	[CH ₂] ₅	Ph	CH ₃	Ph
R ²	Ph	CH ₃	CH ₃	[CH ₂] ₅	Ph	CH ₃	CH ₃

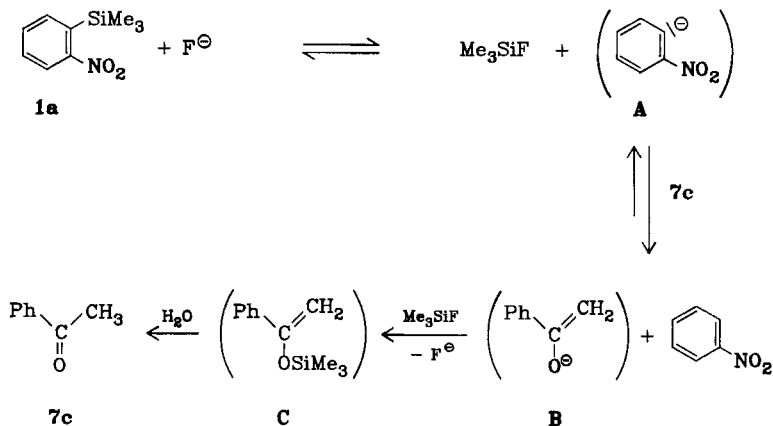
Niedrige Ausbeuten resultierten vor allem mit dem im Vergleich zu Aceton (**7b**) stärker enolisierten Acetophenon (**7c**)⁸⁾. Im Falle der Umsetzungen von **1a** mit **7c** haben wir sowohl nach wäßriger als auch nach nicht-wäßriger Aufarbeitung neben kleinen Mengen Carbodesilylierungsprodukt **8c** noch Nitrobenzol als Protodesilylierungsprodukt in Ausbeuten von 68–92% nachgewiesen sowie bei wäßriger Aufarbeitung ca. 80% des eingesetzten Acetophenons (s. exp. Teil). Diese

Tab. 2. Basisch katalysierte Carbodesilylierung von 2-Nitro- (**1a**) und 2-Chlor-1-(trimethylsilyl)benzol (**1b**) mit Ketonen **7** in HMPT

1	Ke- ton	Kataly- sator (mol-%)	Reaktions- zeit (h)	temp. (°C)		Produkt	Ausb. (%)
1a	7a	KF (10)	48	80	8a	(2-Nitrophenyl)diphenyl(trimethylsiloxy)methan	52 ^{a)}
1a	7a	Me ₃ COK (10)	2 + 3	20 100	8a		61 ^{b)}
1a	7b	Me ₃ COK (20)		20	9b	2-(2-Nitrophenyl)-2-propa- nol	62 ^{a)}
1a	7b	Me ₃ COK (10)	1	20	9b		56 ^{b)}
1a	7c	CsF (25)	24	20	8c	1-(2-Nitrophenyl)-1-phenyl- 1-(trimethylsiloxy)ethan	11 ^{a)}
1a	7c	Et ₄ NF · 2H ₂ O (10)	1	20	8c		13 ^{b)}
1a	7d	KF (10)	48	80	8d	1-(2-Nitrophenyl)-1-(trime- thylsiloxy)cyclohexan	17 ^{b)}
1b	7a	KF (10)	39	80	8e	(2-Chlorphenyl)diphenyl- (trimethylsiloxy)methan	39 ^{a)}
1b	7a	Me ₃ COK (35)	2	20	8e		46 ^{b)}
1b	7b	Et ₄ NF · 2H ₂ O (30)	1	20	9f	2-(2-Chlorphenyl)-2-propa- nol	28 ^{b)}
1b	7c	Et ₄ NF · 2H ₂ O (40)	2	20	9g	1-(2-Chlorphenyl)-1-phenyl- ethanol	8 ^{b)}

^{a)} Gaschromatographisch bestimmt. — ^{b)} Präparative, nicht optimierte Ausb.

Befunde sind mit der größeren Acidität des Acetophenons zu erklären. Durch das Fluorid erfolgt bevorzugt eine Spaltung der Aryl-Silicium-Bindung unter Bildung des Aryl-Anions **A** und Me₃SiF. Das Anion **A** reagiert dann mit Acetophenon (**7c**) zu Nitrobenzol und dem Enolat **B** weiter, letzteres ergibt mit dem gebildeten Me₃SiF den Trimethylsilylether **C** unter Rückbildung des Fluorids. Bei wäßriger

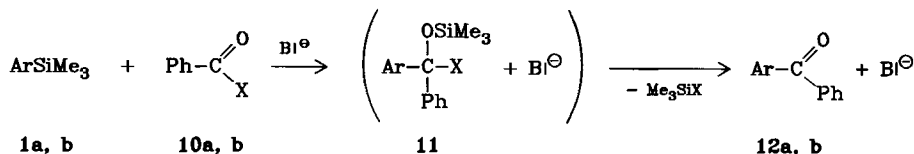


Aufarbeitung bildet sich aus **C** Acetophenon (**7c**) zurück, das – wie oben schon erwähnt – in hoher Ausbeute zurückgewonnen wurde.

Die in der Literatur beschriebene basekatalysierte Umsetzung von (Trimethylsilyl)pentafluorbenzol mit Acetophenon (**7c**) ergibt in analoger Weise 81% (1-Phenylvinyl)(trimethylsilyl)ether⁹, was als Bestätigung unserer Vorstellungen gewertet werden kann.

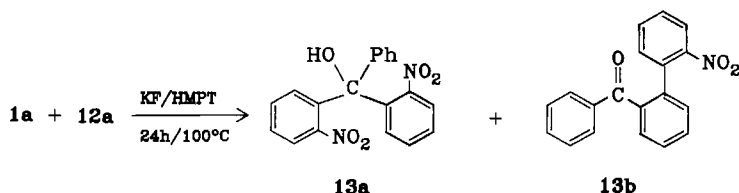
2. Acylierungen mit Carbonsäurederivaten

Die basekatalysierte Acylierung der Silylaromaten **1a, b** haben wir mit Carbonsäure-fluoriden, -chloriden und -anhydriden untersucht. Gute Ausbeuten an aromatischen Ketonen **12** wurden lediglich mit Benzoylfluorid (**10a**) in Gegenwart von KF erhalten. Mit Acetylfluorid in Gegenwart von Cäsiumfluorid als Katalysator entstanden aus **1a** nur ca. 10% des Carbodesilylierungsproduktes Methyl(2-nitrophenyl)keton. Alle Versuche, anstelle der Säurefluoride die leichter zugänglichen Carbonsäurechloride als Acylierungsmittel einzusetzen, blieben erfolglos. Selbst bei Verwendung molarer Mengen Kaliumfluorid, das mit dem Säurechlorid das Halogen austauschen könnte¹⁰, wurde kein Acylierungsprodukt erhalten. Benzoessäureanhydrid (**10b**) ergab mit **1a** und Kaliumbenzoat als Katalysator 2-Nitrobenzophenon (**12a**) mit 32% Ausbeute, während mit Acetanhydrid auch bei großer Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Katalysator) kein Acylierungsprodukt erhalten wurde.



	10a	b
X	F	OCOPh

	1a, 12a	1b, 12b
Ar	2-NO ₂ C ₆ H ₄	2-ClC ₆ H ₄



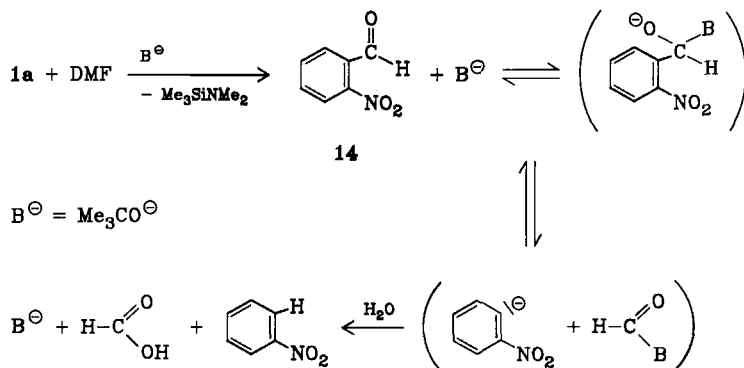
Es ist anzunehmen, daß bei der Acylierung die tetraedrische Zwischenstufe **11** durchlaufen wird, die sehr leicht Me₃SiX unter Bildung von **12** absplattet. Folge-reaktionen der Ketone **12** haben wir bei den vorstehend beschriebenen Umsetzungen nicht beobachtet. Lediglich bei einer getrennten Umsetzung von **1a** mit 2-Nitrobenzophenon (**12a**) in Gegenwart von KF unter drastischeren Reaktionsbedingungen (24 h Erhitzen in HMPT bei 100°C) erhielten wir Bis(2-nitrophenyl)phenylmethanol (**13a**) und 2-(2-Nitrophenyl)benzophenon (**13b**) in jeweils 6proz. Ausbeute. Die Bildung von **13a** ist über eine weitere Carbodesilylierung

von **1a** durch **12a** zu verstehen, die von **13b** über eine nucleophile Substitution der NO₂-Gruppe in **12a** durch das aus **1a** und KF gebildete 2-Nitrophenyl-Anion.

3. Formylierung mit Dimethylformamid

Dimethylformamid (DMF), das von uns sehr häufig eingesetzte Lösungsmittel bei basekatalysierten Carbodesilylierungsreaktionen (s. oben und Lit.¹⁾), kann selbst als Elektrophil z.B. mit Grignardverbindungen unter Bildung von Aldehyden reagieren¹¹⁾. Bei der Zugabe von Basen zu Lösungen von Aryltrimethylsilanen in DMF unter Ausschluß anderer Elektrophile war deshalb durchaus mit einer Formylierung der Aromaten zu rechnen.

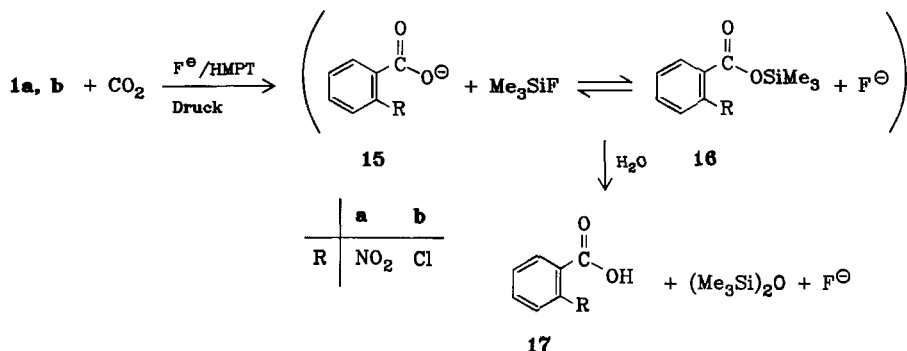
Setzt man **1a** in DMF mit Me₃COK als Katalysator um, so entsteht 2-Nitrobenzaldehyd (**14**), der als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert wurde. Die Ausbeute an **14** hängt in starkem Maße von der zugesetzten Menge Me₃COK ab, optimale Ausbeuten werden mit ca. 10 mol-% Me₃COK erhalten. Mit größeren Mengen an Base und längeren Reaktionszeiten nimmt der Anteil an **14** unter Bildung von Nitrobenzol wieder ab. Diesen Befund deuten wir über die Spaltung des gebildeten Aldehyds **14** durch das *tert*-Butylat.



4. Carboxylierung mit Kohlendioxid

Die Umsetzung metallorganischer Verbindungen mit Kohlendioxid dient häufig zur Darstellung von Carbonsäuren. Trotz seines niedrigen elektrophilen Potentials reagiert Kohlendioxid basekatalysiert mit Arylsilanen unter Carbodesilylierung. So konnten **1a** und **b** in HMPT mit Kohlendioxid unter Druck und in Gegenwart molarer Mengen Kalium- bzw. Cäsiumfluorid in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Benzoesäuren **17** umgesetzt werden.

Mit nur 10 mol-% KF erfolgte mit **1a** unter diesen Bedingungen nur ein 10proz. Umsatz zu 2-Nitrobenzoesäure (**17a**). Offensichtlich wird der bei der Reaktion evtl. gebildete Silylester **16a** mit KF leichter zum entsprechenden Benzoat **15a** gespalten als das Arylsilan **1a** zum entsprechenden instabileren Aryl-Anion. Das Benzoat **15a** seinerseits ist als basischer Katalysator für die Carboxylierungsreaktion wohl zu wenig aktiv.



Zusammenfassend ist festzustellen, daß die durch Basen katalysierte Carbodesilylierung von Aryltrimethylsilanen zur Hydroxyalkylierung, Acylierung, Formylierung und Carboxylierung von Acceptor-substituierten Aromaten gut geeignet ist, und daß sie eine nützliche Ergänzung zu den normalen Friedel-Crafts-Reaktionen einerseits und den Umsetzungen metallorganischer Verbindungen mit Elektrophilen andererseits darstellt. Die an den Arylsilanen **1a, b** untersuchten Reaktionen lassen sich unter Berücksichtigung der in der vorstehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen Befunde mit Sicherheit auf viele andere Aryl- und Heteroaryltrimethylsilane übertragen. Eine interessante Anwendung dieses Reaktionstyps zur Darstellung mehrfach substituierter Benzole bzw. Anthrachinone wurde kürzlich von Mills und Snieckus¹²⁾ publiziert.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung der Arbeit. Außerdem gilt unser Dank Herrn cand. chem. W. Ulmer für engagierte Mitarbeit im Rahmen des Forschungspraktikums.

Experimenteller Teil

Gaschromatographie: Gerät 5700 A der Fa. Hewlett-Packard mit Flammenionisationsdetektor (FID), Integrator: Spectraphysics Minigrator. Trägergas 30 ml/min Reinstickstoff. Glaskapillare 2.3 m × 2 mm. Stationäre Phase OV 101/5% auf Gaschrom Q und OV 25/5% auf Gaschrom Q. Temperaturprogramm 100–300°C, 16°C/min. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Koinjektion von Vergleichssubstanzen, die Ausbeuten wurden nach Einwaage einer definierten Menge an internem Standard (ca. 0.1 g Tetralin pro mmol Reaktant) und mit Hilfe von Eichmessungen erhalten¹³⁾. — Präparative Säulenchromatographie nach Lit.¹⁴⁾, Glassäulen, Typ C, 40 × 4 cm, gefüllt mit Kieselgel (Fa. Merck, 0.015–0.025 mm), ca. 6600 theor. Böden, UV-Detektor: Spektrochrom (Fa. Gilson). — ¹H-NMR-Spektren: Geräte T 60, EM 360 der Fa. Varian sowie HX 90 der Fa. Bruker.

Sämtliche Reaktionen unter Basekatalyse erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsabschluß unter Stickstoff oder Argon. — Kalium-*tert*-butylat (Me₃COK)¹⁵⁾ wurde frisch sublimiert, die anderen Katalysatoren wurden nach Trocknen über Phosphorpentoxid (bis zu 300°C) fein suspendiert mittels eines Vibrorührers im Ultraschallbad eingesetzt. Tetraethylammoniumfluorid (Et₄NF · 2H₂O) wurde aus Tetraethylammonium-tetrafluoroborat nach Lit.¹⁶⁾ synthetisiert¹⁾.

Allgemeine Arbeitsweise: Reaktionen, bei denen der Katalysator vorgelegt wird, werden in einem Einhalskolben, solche, bei denen der Katalysator zu den Edukten gegeben wird, in einem Zweihalskolben mit Feststoffdosierstück durchgeführt. Die Gefäße werden mit Magnetührstäbchen und Katalysator fünfmal i. Vak. ausgeheizt und mit Stickstoff begast. Anschließend wird das Gasableitungsrohr mit Hahn unter Stickstoff oder Argon gegen ein Septum (rubber septum der Fa. Aldrich) ausgetauscht. Die Zugabe der Reaktanden und der Lösungsmittel sowie die Probeentnahmen erfolgen durch das Septum mit einer Spritze. Die Gemische werden die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt und anschließend aufgearbeitet.

Aufarbeitung

Methode A: Der Katalysator wird über eine Vak.-Fritte abgesaugt, anschließend wird aus der klaren Lösung das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum über eine Kolonne abdestilliert.

Methode B: Der nach Methode A erhaltene Rückstand wird im genannten Eluens aufgenommen und über eine Glassäule (30 cm lang, gefüllt mit 60 μ -Kieselgel der Fa. Merck) filtriert.

Methode C: Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser oder verd. Säure 2 h gerührt und mit Ether extrahiert. Der Etherextrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt.

Methode GC/A: Die dem Reaktionsgemisch entnommene Probe wird mit der 20–30fachen Menge Ether verdünnt. Nach Stehenlassen unter Verschluss bis zum Absetzen des Niederschlags wird mittels einer Pipette die klare Lösung abgesaugt und gaschromatographisch bestimmt.

Methode GC/B: Die dem Reaktionsgemisch entnommene Probe wird mit der 3fachen Menge 2proz. Salzsäure oder 5proz. Schwefelsäure hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Aus der über Magnesiumsulfat getrockneten Etherphase werden Proben mit einer Pipette abgesaugt und gaschromatographisch untersucht.

Carbodesilylierung von 2-Nitro- (1a) und 2-Chlor-1-(trimethylsilyl)benzol (1b)

I. Mit aromatischen Aldehyden

a) *Von 1a mit 4-Chlorbenzaldehyd (2b):* 1) 0.195 g (1.00 mmol) **1a** werden mit 0.141 g (1.00 mmol) **2b** und 0.0116 g (0.20 mmol) KF in 3 ml DMF 10 h bei 100°C gerührt. Anschließend wird nach Methode GC/A aufgearbeitet. Ausb. 74% 1-[(4-Chlorphenyl)(trimethylsiloxy)methyl]-2-nitrobenzol (**3b**).

2) 2.44 g (12.5 mmol) **1a** werden mit 1.41 g (10.0 mmol) **2b** und 0.116 g (2.0 mmol) KF in 30 ml DMF 12 h bei 100°C gerührt. Nach Methode B wird mit Petrolether/Essigester (PE/EE) (9:1) aufgearbeitet. Das Eluat wird eingengt und der Rückstand destilliert. Ausb. 1.55 g (37%) **3b**, Sdp. 144°C/2.5 · 10⁻² Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.07 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 6.52 (s, CH), 7.28–7.98 (m, 8 arom. H).

C₁₆H₁₈ClNO₃Si (335.9) Ber. C 57.21 H 5.40 Cl 10.55 N 4.17

Gef. C 57.09 H 5.49 Cl 10.44 N 4.43

b) *Von 1a mit 4-Methylbenzaldehyd (2c):* 1) 0.195 g (1.00 mmol) **1a** werden mit 0.12 g (1.0 mmol) **2c** und 0.006 g (0.1 mmol) KF in 3 ml DMF 2 h bei 100°C gerührt. Aufarbeitung nach Methode GC/A liefert 47% 2-Nitro-1-[p-tolyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**3c**).

2) 2.73 g (14 mmol) **1a** werden mit 1.2 g (10 mmol) **2c** und 0.162 g (2.8 mmol) KF in 30 ml DMF 6 h bei 100°C gerührt. Es wird nach Methode B mit PE/EE (9:1) aufgearbeitet.

Nach Mitteldrucksäulenchromatographie des Rohproduktes mit PE/EE (50:1) Ausb. 1.58 g (50%) **3c**. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.07 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.30 (s, 3H, CH_3), 6.52 (s, 1H, CH), 7.00–8.00 (m, 8 arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$ (315.4) Ber. C 64.72 H 6.71 N 4.44 Gef. C 64.66 H 6.81 N 4.50

c) Von **1a** mit 4-Methoxybenzaldehyd (**2d**): 1) 0.195 g (1.00 mmol) **1a** werden mit 0.136 g (1.00 mmol) **2d** und 0.016 g (0.15 mmol) Me_3COK in 3 ml DMF 4 h bei 20°C gerührt. Aufarbeitung nach Methode GC/A liefert 42% 1-[(4-Methoxyphenyl)(trimethylsiloxy)methyl]-2-nitrobenzol (**3d**) und 20% (4-Methoxyphenyl)(2-nitrophenyl)methanol (**4d**).

2) 1.95 g (10 mmol) **1a** werden mit 1.36 g (10 mmol) **2d** und 0.168 g (1.5 mmol) Me_3COK in 30 ml DMF 4 h bei 20°C gerührt. Aufarbeitung nach Methode B mit PE/EE (9:1). Nach Mitteldrucksäulenchromatographie des Rohprodukts mit PE/EE (50:1) Ausb. 0.43 g (13%) **3d**. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.07 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 6.50 (s, 1H, CH), 6.78–8.03 (m, 8 arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{Si}$ (331.4) Ber. C 61.60 H 6.38 N 4.22 Gef. C 61.83 H 6.55 N 4.15

d) Von **1b** mit 2-Chlor- (**2e**), 3-Chlor- (**2f**) und 4-Chlorbenzaldehyd (**2b**): Zu jeweils 3.69 g (20 mmol) **1b** und 2.81 g (20 mmol) **2e**, **f** oder **b** in 20 ml DMF werden bei Raumtemp. auf einmal 0.224 g (2.00 mmol) Me_3COK gegeben. Nach 2 h Rühren und Aufarbeiten nach Methode A wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 3.96 g (61%) 1-Chlor-2-[(2-chlorphenyl)(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**3f**), Sdp. 102–104°C/7 · 10⁻³ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.13 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.75 (s, CH), 7.13–7.65 (m, 8H, Ph).

3.76 g (58%) 1-Chlor-2-[(3-chlorphenyl)(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**3g**), Sdp. 118°C/5 · 10⁻² Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.08 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.20 (s, CH), 7.07–7.71 (m, 8 arom. H).

3.88 g (60%) 1-Chlor-2-[(4-chlorphenyl)(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**3h**), Sdp. 112–114°C/8 · 10⁻² Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.08 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.12 (s, CH), 7.07–7.90 (m, 8 arom. H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{OSi}$ (325.3) Ber. C 59.07 H 5.57 Cl 21.79 **3f**: Gef. C 58.88 H 5.40 Cl 21.85

3g: Gef. C 58.96 H 5.65 Cl 21.86

3h: Gef. C 59.09 H 5.67 Cl 22.03

e) Von **1b** mit 4-Methylbenzaldehyd (**2c**): 3.12 g (17 mmol) **1b** werden mit 2.40 g (20 mmol) **2c** und 0.448 g (4.00 mmol) Me_3COK in 60 ml DMF 4 h bei 20°C gerührt. Eine Probe wird nach Methode GC/A aufgearbeitet. Ausb. 11% 1-Chlor-2-[p-tolyl(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**3i**) und 48% (2-Chlorphenyl)-p-tolylmethanol (**4i**). Das Reaktionsgemisch wird dann nach Methode C mit 180 ml 5proz. Salzsäure aufgearbeitet. Der so erhaltene Rückstand wird durch Mitteldrucksäulenchromatographie zunächst mit PE/EE (50:1) gereinigt, wobei als 1. Fraktion 0.25 g einer farblosen Flüssigkeit (vermutlich **3i**) resultieren. Mit reinem EE als Eluens werden anschließend 0.51 g **4i** isoliert. Die 1. Fraktion wird mit methanolischer Salzsäure hydrolysiert und das Rohprodukt durch Mitteldrucksäulenchromatographie mit EE gereinigt. Ausb. 0.69 g (18%) **4i**, Schmp. 67°C (Lit.¹⁷⁾ 67°C).

f) Von **1b** mit 4-Methoxybenzaldehyd (**2d**): 1) 0.185 g (1.00 mmol) **1b** werden mit 0.136 g (1.00 mmol) **2d** und 0.034 g (0.30 mmol) Me_3COK in 3 ml DMF 4 h bei 20°C gerührt. Es wird nach Methode GC/A aufgearbeitet. Ausb. 52% 1-Chlor-2-[(4-methoxyphenyl)(trimethylsiloxy)methyl]benzol (**3j**).

2) 3.69 g (20 mmol) **1b** werden mit 2.72 g (20 mmol) **2d** und 0.672 g (6.00 mmol) Me_3COK in 60 ml DMF 4 h bei 20°C gerührt. Aufarbeitung nach Methode A. Nach Destillation des

Rückstandes Ausb. 2.45 g (38%) **3j**, Sdp. $138^{\circ}\text{C}/4 \cdot 10^{-2}$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.07 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.72 (s, 3H, OCH_3), 6.17 (s, CH), 6.73–7.82 (m, 8 arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ClO}_2\text{Si}$ (320.9) Ber. C 63.63 H 6.59 Cl 11.04 Gef. C 63.77 H 6.89 Cl 11.04

II. Mit aliphatischen Aldehyden

a) *Von 1a mit Acetaldehyd (5a)*: Zu 2.93 g (15 mmol) **1a** und 0.66 g (15 mmol) **5a** läßt man bei 0°C unter Rühren die Suspension von 0.278 g (1.5 mmol) $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml HMPT tropfen. Nach 30 min Nachrühren wird nach Methode C mit 20 ml Wasser aufgearbeitet, das Rohprodukt durch Mitteldrucksäulenchromatographie mit PE/EE (20:1) gereinigt und anschließend destilliert. Ausb. 1.86 g (74%) *1-(2-Nitrophenyl)ethanol (6a)*, Sdp. $162^{\circ}\text{C}/20$ Torr (Lit.¹⁸⁾ $131-132^{\circ}\text{C}/3$ Torr). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.55 (d, 3H, CH_3), 2.60 (s, OH), 5.43 (q, CH), 7.27–8.03 (m, 4 arom. H).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$ (167.2) Ber. C 57.48 H 5.43 N 8.38 Gef. C 57.30 H 5.48 N 8.19

b) *Von 1a mit Butyraldehyd (5b)*: 2.93 g (15 mmol) **1a**, 1.08 g (15 mmol) **5b** und 0.087 g (1.5 mmol) KF werden in 10 ml HMPT 10 h bei 80°C gerührt. Anschließend wird nach Methode C mit 30 ml Wasser aufgearbeitet, mit saurem wäßr. Methanol hydrolysiert und durch Mitteldrucksäulenchromatographie mit PE/EE (20:1) gereinigt. Ausb. 2.16 g (74%) *1-(2-Nitrophenyl)-1-butanol (6b)*, Sdp. $118^{\circ}\text{C}/6 \cdot 10^{-2}$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.77–1.77 (m, 3H, CH_3), 1.17–2.0 (m, 4H, CH_2CH_2), 2.50 (s, OH), 5.25 (t, CH), 7.37–8.00 (m, 4 arom. H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (195.2) Ber. C 61.52 H 6.71 N 7.18 Gef. C 61.48 H 6.59 N 7.10

c) *Von 1b mit Acetaldehyd (5a)*: Zu 3.69 g (20 mmol) **1b** und 0.88 g (20 mmol) **5a** wird bei 0°C unter Rühren die Suspension von 0.371 g (2.00 mmol) $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml HMPT getropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wird wie unter a) beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 1.09 g (36%) *1-(2-Chlorphenyl)ethanol (6c)*, Sdp. $111^{\circ}\text{C}/14$ Torr (Lit.¹⁹⁾ Sdp. $94^{\circ}\text{C}/4$ Torr). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.48 (d, 3H, CH_3), 2.25 (s, OH), 5.30 (q, CH), 6.93–7.73 (m, 4 arom. H).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ClO}$ (156.6) Ber. C 61.35 H 5.79 Cl 22.63 Gef. C 61.33 H 6.00 Cl 22.40

d) *Von 1b mit Butyraldehyd (5b)*: 3.69 g (20 mmol) **1b**, 1.44 g (20 mmol) **5b** und 0.116 g (2.00 mmol) KF in 10 ml HMPT werden 12 h bei 80°C gerührt. Es wird wie unter b) beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 1.70 g (46%) *1-(2-Chlorphenyl)-1-butanol (6d)*, Sdp. $126-128^{\circ}\text{C}/14$ Torr (Lit.²⁰) $118-120^{\circ}\text{C}/10$ Torr). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.67–1.13 (m, 3H, CH_3), 1.13–2.00 (m, 4H, CH_2CH_2), 2.08 (s, OH), 5.13 (t, CH), 7.10–7.65 (m, 4 arom. H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}$ (184.7) Ber. C 65.04 H 7.09 Cl 19.19 Gef. C 64.88 H 7.00 Cl 19.19

III. Mit Ketonen (7)

a) *Von 1a mit Benzophenon (7a)*: 1) 0.390 g (2.00 mmol) **1a**, 0.473 g (2.6 mmol) **7a** und 0.012 g (0.20 mmol) KF in 1.5 ml HMPT werden bei 80°C gerührt. Es wird nach Methode GC/B aufgearbeitet. Ausb. nach 24 h (ca. 70% Umsatz) 37% und nach 48 h (100% Umsatz) 52% *(2-Nitrophenyl)diphenyl(trimethylsiloxy)methan (8a)*.

2) 2.93 g (15 mmol) **1a**, 2.73 g (15 mmol) **7a** und 0.168 g (1.5 mmol) Me_3COK werden in 50 ml HMPT 2 h bei Raumtemp. und dann 3 h bei 100°C gerührt. Nach Aufarbeiten nach Methode C mit 150 ml 4proz. Salzsäure wird das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule mit PE/EE (10:1) gereinigt und der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Feststoff aus PE/EE (10:1) umkristallisiert. Ausb. 3.45 g (61%) **8a**. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.17 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.30–7.67 (m, 14 arom. H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ (377.5) Ber. C 69.99 H 6.14 N 3.71 Gef. C 70.00 H 6.00 N 4.06

b) Von **1a** mit Aceton (**7b**): 1) 0.195 g (1.00 mmol) **1a** und 0.183 g (3.15 mmol) **7b** in 3 ml HMPT werden mit 0.022 g (0.20 mmol) Me_3COK bei 20°C bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Aufarbeiten nach Methode GC/B liefert 62% 2-(2-Nitrophenyl)-2-propanol (**9b**).

2) Zu 2.93 g (15 mmol) **1a** und 2.61 g (45 mmol) **7b** in 50 ml HMPT werden bei Raumtemp. portionsweise 0.168 g (1.5 mmol) Me_3COK gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird nach Methode C mit 150 ml 4proz. Salzsäure aufgearbeitet, das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule zunächst mit PE/EE (20:1) von Verunreinigungen befreit, dann mit reinem EE eluiert. Ausb. 1.52 g (56%) **9b**, Schmp. 85–87°C (Lit.²¹) Sdp. 142–144°C/0.1 Torr). — ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.70 (s, 3 H, CH_3), 2.27 (s, OH), 7.37–7.63 (m, 4 arom. H).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (181.2) Ber. C 59.66 H 6.12 N 7.73 Gef. C 59.57 H 6.11 N 7.71

c) Von **1a** mit Acetophenon (**7c**): 1) 2.93 g (15 mmol) **1a**, 1.80 g (15 mmol) **7c** und 0.278 g (1.5 mmol) $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml HMPT 1 h bei Raumtemp. und anschließend 12 h bei 60°C gerührt. Nach Aufarbeiten nach Methode B mit 150 ml 4proz. Salzsäure wird das Rohprodukt zunächst über eine Kieselgelsäule mit PE/EE (50:1) und anschließend durch Mitteldrucksäulenchromatographie mit PE/EE (50:1) gereinigt. Ausb. 0.62 g (13%) 1-(2-Nitrophenyl)-1-phenyl-1-(trimethylsiloxy)ethan (**8c**), Schmp. 79–81°C. — ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 0.08 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.18 (s, 3 H, CH_3), 7.08–7.68 (m, 9 arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Si}$ (315.4) Ber. C 64.72 H 6.71 N 4.44 Gef. C 64.94 H 6.61 N 4.48

2) Jeweils 0.195 g (1.00 mmol) **1a** und 0.12 g (1.0 mmol) **7c** werden in 3 ml Lösungsmittel mit 0.25 mmol Katalysator umgesetzt.

Katalysator (mg)	Lösungs- mittel	Reaktions- zeit (h)	Reaktions- temp. (°C)	Aufarbeitung nach Methode	Ausb. % 8c	Nitro- benzol
Me_3COK (28)	HMPT	2	20	GC/B	7	87
$\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (46)	HMPT	1	20	GC/B	9	88
$\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (46)	DMF	2	–20	GC/B	5	92
$\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (46)	DMF	2	–20	GC/A	5	90
KF (15)	HMPT	17	100	GC/A	9	82
KF (15)	HMPT	17	100	GC/B	9	85
CsF (38)	HMPT	24	20	GC/B	11	68

Nach wäßriger Aufarbeitung wurde Acetophenon (**7c**) gaschromatographisch mit ca. 80% Ausb. nachgewiesen.

d) Von **1a** mit Cyclohexanon (**7d**): 2.93 g (15 mmol) **1a**, 1.47 g (15 mmol) **7d** und 0.087 g (1.5 mmol) KF werden in 50 ml HMPT 48 h bei 80°C gerührt. Nach Aufarbeiten nach Methode C mit 150 ml 4proz. Salzsäure wird das Rohprodukt zunächst über eine Kieselgelsäule mit PE/EE (9:1), dann durch Mitteldrucksäulenchromatographie mit PE/EE (50:1) gereinigt und anschließend destilliert. Ausb. 0.75 g (17%) 1-(2-Nitrophenyl)-1-(trimethylsiloxy)cyclohexan (**8d**). — ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 0.03 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.42–2.43 (m, 10H, $[\text{CH}_2]_5$), 7.33–7.93 (m, 4 arom. H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ (293.4) Ber. C 61.39 H 7.90 N 4.77 Gef. C 61.30 H 7.88 N 4.90

e) Von **1b** mit Benzophenon (**7a**): 1) 0.369 g (2.00 mmol) **1b**, 0.474 g (2.6 mmol) **7a** und 0.012 g (0.20 mmol) KF werden in 1.5 ml HMPT bei 80°C gerührt. Es wird nach Methode GC/B aufgearbeitet. Ausb. nach 24 h 9% und nach 39 h 39% (2-Chlorphenyl)diphenyl(trimethylsiloxy)methan (**8e**).

2) Zu 2.77 g (15 mmol) **1b** und 2.73 g (15 mmol) **7a** in 50 ml HMPT werden portionsweise unter Rühren bei Raumtemp. 0.589 g (5.25 mmol) Me_3COK gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird nach Methode C mit 150 ml 4proz. Salzsäure aufgearbeitet, das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule mit PE/EE (10:1) eluiert und durch Mitteldrucksäulenchromatographie mit PE/EE (50:1) gereinigt. Ausb. 2.54 g (46%) **8e**, Schmp. 54–56.5°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.12 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.33–8.12 (m, 14 arom. H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClOSi}$ (367.0) Ber. C 72.00 H 6.31 Cl 9.66 Gef. C 72.02 H 6.51 Cl 9.74

f) Von **1b** mit Aceton (**7b**): 3.69 g (20 mmol) **1b**, 2.32 g (40 mmol) **7b** und 1.112 g (6.0 mmol) $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml HMPT 1 h bei 20°C gerührt. Nach Methode C wird mit 150 ml 4proz. Salzsäure aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird zunächst über eine Kieselgelsäule mit PE/EE (25:1), dann durch Mitteldrucksäulenchromatographie mit PE/EE (25:1) gereinigt und anschließend destilliert. Ausb. 0.95 g (28%) 2-(2-Chlorphenyl)-2-propanol (**9f**), Sdp. 110–112°C/18 Torr (Lit.²²) 108–111°C/12 Torr).

g) Von **1b** mit Acetophenon (**7c**): 3.69 g (20 mmol) **1b**, 2.40 g (20 mmol) **7c** und 1.48 g (8 mmol) $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml HMPT 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Methode C wird mit 150 ml 4proz. Salzsäure aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird zunächst über eine Kieselgelsäule mit PE/EE (25:1) und anschließend durch Mitteldrucksäulenchromatographie mit PE/EE (25:1) gereinigt. Ausb. 0.37 g (8%) 1-(2-Chlorphenyl)-1-phenylethanol (**9g**). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.97 (s, 3H, CH_3), 3.33 (s, OH), 7.27–8.13 (m, 9 arom. H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClO}$ (232.7) Ber. C 72.25 H 5.63 Cl 15.23 Gef. C 72.15 H 5.74 Cl 15.26

IV. Mit Acylierungsmitteln

a) Von **1a** mit Benzoylfluorid (**10a**): 1) 0.391 g (2.00 mmol) **1a**, 0.248 g (2.00 mmol) **10a** und 0.029 g (0.50 mmol) KF werden in 1.5 ml HMPT 2 h bei 100°C gerührt. Nach Methode GC/B gewinnt man 59% 2-Nitrobenzophenon (**12a**).

2) 2.93 g (15 mmol) **1a**, 1.86 g (15 mmol) **10a** und 0.174 g (3.0 mmol) KF werden in 10 ml HMPT 6 h bei 80°C gerührt. Man arbeitet nach Methode C mit 30 ml Wasser auf. Das Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule mit PE/EE (20:1) gereinigt, der erhaltene Feststoff aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.01 g (59%) **12a**, Schmp. 105–106°C (Lit.^{23a}) 105°C).

b) Von **1b** mit **10a**: 2.77 g (15 mmol) **1b**, 1.86 g (15 mmol) **10a** und 0.174 g (3.0 mmol) KF werden in 10 ml HMPT 96 h bei 100°C gerührt und wie vorstehend unter 2) beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 1.43 g (44%) 2-Chlorbenzophenon (**12b**), Schmp. 45.5°C (Lit.^{23b}) 52–56°C).

c) Von **1a** mit Acetylfluorid: 2.93 g (15 mmol) **1a** werden mit 1.86 g (30 mmol) Acetylfluorid und 0.228 g (1.5 mmol) Cäsiumfluorid in 10 ml DMF 14 d bei Raumtemp. gerührt. Es wird nach Methode GC/B aufgearbeitet. Neben Nitrobenzol als Hauptprodukt werden 10% Methyl(2-nitrophenyl)keton gaschromatographisch durch Koinjektion nachgewiesen.

d) Von **1a** mit Benzoessäureanhydrid (**10b**): 1) 0.195 g (1.00 mmol) **1a** werden mit 0.226 g (1.00 mmol) **10b** und 0.056 g (0.50 mmol) Kaliumbenzoat bzw. 0.058 g (1.0 mmol) KF in 1 ml HMPT 24 h bei 100°C gerührt. Nach Methode GC/A wird aufgearbeitet. Ausb. mit Kaliumbenzoat 32% **12a**, mit KF 24% **12a**.

2) 2.93 g (15 mmol) **1a**, 3.39 g (15 mmol) **10b** und 0.556 g (3.0 mmol) $\text{Et}_4\text{NF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 10 ml HMPT 24 h bei 100°C gerührt. Aufarbeitung nach Methode C. Das Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule mit PE/EE (10:1) vorgereinigt und in Ether aufgenommen. Die etherische Lösung wird mit verdünnter wäßr. Natronlauge ausgeschüttelt (zur Entfernung von Benzoessäure) und der nach Entfernen des Ethers verbleibende Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.06 g (31%) **12a**, Schmp. 105°C.

Umsetzung von 1a mit 2-Nitrobenzophenon (12a): 1.95 g (10 mmol) **1a**, 2.27 g (10 mmol) **12a** und 0.116 g (2.0 mmol) KF werden in 10 ml HMPT 24 h bei 100°C gerührt. Der nach Aufarbeitungs-Methode C erhaltene Rückstand wird über eine Kieselgelsäule mit PE/EE (10:1) vorgereinigt und das so erhaltene Produktgemisch durch Mitteldrucksäulenchromatographie mit PE/EE (10:1) aufgetrennt. 4. Fraktion: Ausb. 0.17 g (6%) 2-(2-Nitrophenyl)benzophenon (**13b**). — IR (flüssig): 1660 (C=O), 1355 und 1530 cm^{-1} (NO_2).

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (303.3) Ber. C 75.24 H 4.32 N 4.62 Gef. C 74.10 H 4.32 N 4.23

6. Fraktion: 0.20 g (6%) Bis(2-nitrophenyl)phenylmethanol (**13a**), Schmp. 199–201°C. — IR (KBr): 3505 (OH), 1525, 1545 und 1355, 1380 cm^{-1} (NO_2).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (350.3) Ber. C 65.14 H 4.03 N 7.99 Gef. C 65.27 H 4.03 N 7.89

V. Mit Formylierungsmitteln

Von 1a mit DMF: 1) Zu 0.195 g (1.00 mmol) **1a** in 3 ml DMF werden in 5 Portionen bei Raumtemp. unter Rühren insgesamt 0.022 g (0.20 mmol) Me_3COK gegeben. Nach jeder Zugabe wird 30 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend eine Probe nach Methode GC/B aufgearbeitet.

Produkte	1.	Ausb. in % nach der			
		2.	3. Zugabe	4.	5.
1a	100	25	—	—	—
2-Nitrobenzaldehyd (14)		46	45	42	2
Nitrobenzol		29	32	34	63

2) Zu 1.95 g (10 mmol) **1a** in 30 ml DMF werden in drei Portionen unter Rühren bei Raumtemp. insgesamt 0.137 g (1.22 mmol) Me_3COK gegeben, nach jeder Me_3COK -Zugabe wird 30 min gerührt und anschließend eine Probe nach GC/B aufgearbeitet. Produktverteilung (FID-%): 47% **14**, 25% **1a** und 28% Nitrobenzol. Das Reaktionsgemisch wird nach Methode C mit 100 ml 2proz. Salzsäure aufgearbeitet, das erhaltene Rohprodukt in 10 ml Ethanol gelöst und die Lösung zu 2.0 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 50 ml 30proz. Perchlorsäure getropft. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, das Filtrat mit 50 ml Wasser verdünnt und der so erhaltene Niederschlag ebenfalls abgesaugt. Nach Umkristallisation der Niederschläge aus Ethanol Ausb. 1.14 g (42%) 2-Nitrobenzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 250°C (Zers.) (Lit.²⁴) 247–248°C).

VI. Mit Kohlendioxid

a) **Von 1a:** 1) Jeweils 0.98 g (5.0 mmol) **1a** und 0.76 g (5.0 mmol) CsF bzw. 0.29 g (5.0 mmol) KF werden in 5 ml HMPT im Autoklaven bei 50 atm CO_2 24 h bei 80°C gerührt. Nach Einrühren des Reaktionsgemisches in verdünnte Natronlauge wird mit Chloroform ausgeschüttelt, die wäßr. alkalische Phase abgetrennt, mit Salzsäure angesäuert und der ausgefallene farblose Niederschlag ausgeethert. Ausb. mit CsF 0.60 g (72%) und mit KF 0.64 g (76%) 2-Nitrobenzoesäure (**17a**), Schmp. 147°C (Lit.^{23c}) 147–148°C).

2) Aus 1.95 g (10 mmol) **1a** und 0.152 g (1.0 mmol) CsF in 10 ml HMPT wie vorstehend beschrieben. Ausb. 0.17 g (10%) **17a**.

b) **Von 1b:** 1.84 g (10 mmol) **1b** werden mit 0.58 g (10 mmol) KF in 10 ml HMPT wie vorstehend beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0.90 g (58%) 2-Chlorbenzoesäure (**17b**), Schmp. 142°C (Lit.^{23d}) 142°C).

- ¹⁾ Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 28; 27. Mitteil.: F. Effenberger und W. Spiegler, Chem. Ber. **118**, 3872 (1985), vorstehend.
- ²⁾ W. Spiegler, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1980.
- ³⁾ F. Effenberger, Angew. Chem. **92**, 147 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 151 (1980).
- ⁴⁾ ^{4a)} P. Buck und G. Köbrich, Tetrahedron Lett. **1967**, 1563. — ^{4b)} M. S. Kharasch und O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice Hall Inc., New York 1954.
- ⁵⁾ ^{5a)} H. Gilman und R. D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2625 (1957). — ^{5b)} R. W. Hofmann, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, Academic Press, New York and London 1967. — ^{5c)} O. M. Nefedov, A. I. D'yachenko und A. K. Prokofev, Russ. Chem. Rev. **46**, 941 (1977).
- ⁶⁾ ^{6a)} G. Köbrich und P. Buck, Chem. Ber. **103**, 1412 (1970). — ^{6b)} W. E. Parham und Ch. K. Bradsher, Acc. Chem. Res. **15**, 300 (1982).
- ⁷⁾ Y. Ogata und A. Kawasaki in S. Patai, The Chemistry of the Carbonyl Group, Vol. 2, S. 1ff., Interscience Publishers, London 1970.
- ⁸⁾ S. Forsén und M. Nilsson in Lit.⁹⁾, S. 157ff.
- ⁹⁾ ^{9a)} B. A. Gostevskii, O. A. Kruglaya und N. S. Vyazankin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1978**, 2425 [Chem. Abstr. **90**, 55012u (1979)]. — ^{9b)} B. A. Gostevskii, O. A. Kruglaya, A. I. Albanov und N. S. Vyazankin, J. Organomet. Chem. **187**, 157 (1980).
- ¹⁰⁾ J. Cuomo und R. A. Olofson, J. Org. Chem. **44**, 1016 (1979).
- ¹¹⁾ ^{11a)} L. Bouvaault, Bull. Soc. Chim. Fr. **31**, 1322 (1904). — ^{11b)} L. I. Smith und M. Bayliss, J. Org. Chem. **6**, 437 (1941).
- ¹²⁾ R. J. Mills und V. Snieckus, Tetrahedron Lett. **25**, 483 (1984).
- ¹³⁾ R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, S. 209, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.
- ¹⁴⁾ R. Glatz, Dissertation Univ., Stuttgart 1977.
- ¹⁵⁾ A. J. Speziale, K. W. Ratts und D. E. Bissing, Org. Synth., Coll. Vol. V, 361 (1973).
- ¹⁶⁾ H. Kobler, R. Minz, G. Al Gasser und G. Simchen, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1937.
- ¹⁷⁾ E. Cohen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **38**, 117 (1919).
- ¹⁸⁾ A. H. Ford-Moore und H. N. Rydon, J. Chem. Soc. **1946**, 679.
- ¹⁹⁾ C. G. Overberger, J. H. Saunders, R. E. Allen und R. Gander, Org. Synth., Coll. Vol. III, 200 (1955).
- ²⁰⁾ D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2152 (1952).
- ²¹⁾ A. R. Chandhuri und T. N. Ghosh, J. Indian Chem. Soc. **28**, 563 (1951).
- ²²⁾ C. K. Bradsher und E. S. Smith, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1643 (1943).
- ²³⁾ ^{23a)} R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 63. Ed., C-163, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1982–1983. — ^{23b)} Lit. ^{23a)}, C-160. — ^{23c)} Lit. ^{23a)}, C-156. — ^{23d)} Lit. ^{23a)}, C-151.
- ²⁴⁾ M. Ragno, Gazz. Chim. Ital. **75**, 175, 183 (1945).

[342/84]