

# 1,3-Bis(2-benzoylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan

Dietmar Wiese<sup>a</sup>, Ulrich Wannagat<sup>\*a</sup>, Ulf Thewalt<sup>b</sup> und Tony Debaerdemaeker<sup>b</sup>

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig<sup>a</sup>,  
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm<sup>b</sup>,  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Eingegangen am 24. November 1986

**Versuche,** von Dimethylphenyl-2-tolylsilan (**5**) oder 2-Brombenzoësäure ausgehend über 2-(Dimethylphenylsilyl)benzoylchlorid (**11a**) mit Zinn-tetrachlorid als Ringschlußkatalysator zu 9,9-Dimethyl-9-sila-10(9*H*)-anthracenon (**4a**) zu gelangen, führten stets in hohen Ausbeuten zur Titelverbindung **14a**, deren Konstitutionsaufklärung erst durch Röntgenstrukturanalyse gelang. Der Reaktionsweg konnte durch Variation mit 2-[(4-Chlorphenyl)dimethylsilyl]benzoylchlorid (**11b**) und massenspektrometrische Aufklärung des dabei entstehenden Isomergemisches von Bis[(chlorobenzoyl)phenyl]tetramethyldisiloxanen **14b, b', b''** sichergestellt werden.

Melitracen (**3a**) ist ein unter dem Namen Trabasun® im Handel befindliches Präparat mit thymoleptischer Wirkung. Wie bereits von Dimetacrin (**2a**) das Siladimetacrin **2b**<sup>1)</sup> dargestellt wurde, sollte nun durch Austausch des kopfständigen C-Atoms 9 gegen ein Si-Atom 9-Silamelitracen (**3b**) synthetisiert und auf den Einfluß des veränderten Interplanarwinkels unter der SiC-Mittelachse des tricyclischen Systems auf die pharmakologische Wirkung hin getestet werden. Sinnvoll erschien es, auch ein Derivat mit einem Cl-Atom als Ringsubstituenten darzustellen, in Anlehnung an Chlorpromazin (**1**) als eines der bekanntesten aus der Phenothiazin-Klasse hervorgegangenen Psychopharmaka. Als Ausgangssystem bot sich 9-Sila-10(9*H*)-anthracenon (**4a**) an, das bereits bekannt war<sup>2)</sup>. Für Z = Cl (**4b**) sollten gleichzeitig neue Synthesewege ermittelt werden, da die bisherigen hier nicht zum Ziele führten. In deren Ablauf erhielten wir un-

## 1,3-Bis(2-benzoylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane

Attempts to prepare 9,9-dimethyl-9-sila-10(9*H*)-anthracenone (**4a**) from dimethylphenyl-2-tolylsilane (**5**) or 2-bromobenzoic acid as starting compounds via 2-(dimethylphenylsilyl)benzoyl chloride (**11a**) by condensation with tin tetrachloride resulted in high yields of the title compound **14a**. Determination of its structure was only possible by X-ray analysis, determination of the course of the reaction by variation with 2-[(4-chlorophenyl)dimethylsilyl]benzoyl chloride (**11b**) and mass spectroscopical investigation of the resulting isomeric mixture of bis[(chlorobenzoyl)phenyl]tetramethyldisiloxanes **14b, b', b''**.

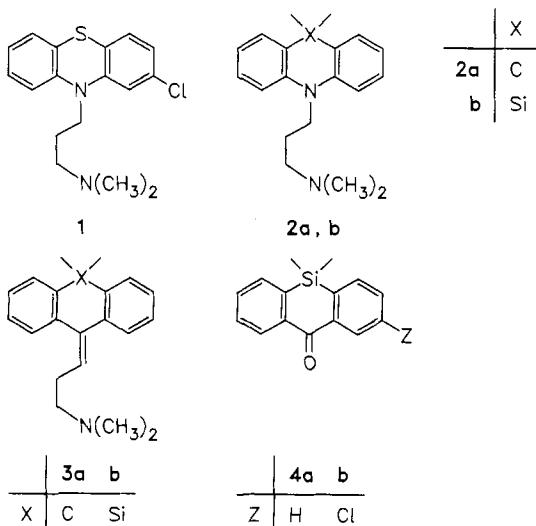
erwarteterweise die Titelverbindung, deren Konstitution erst durch Röntgenstrukturanalyse erkannt werden konnte.

### 1. 2-(Dimethylphenylsilyl)- (**11a**) und 2-[(4-Chlorphenyl)dimethylsilyl]benzoylchlorid (**11b**)

Die Benzoylchloride **11a, b** erschienen als die günstigsten Vorstufen zur Synthese der Dihydrosilaanthracen-Derivate **4**. Sie konnten auf zwei verschiedenen Wegen aus den bereits bekannten Verbindungen Dimethylphenyl-*o*-tolylsilan (**5**) einerseits und Chlordimethylphenylsilan (**9**) sowie Chlor(4-chlorophenyl)dimethylsilan (**10**) andererseits dargestellt werden (Schema 1).

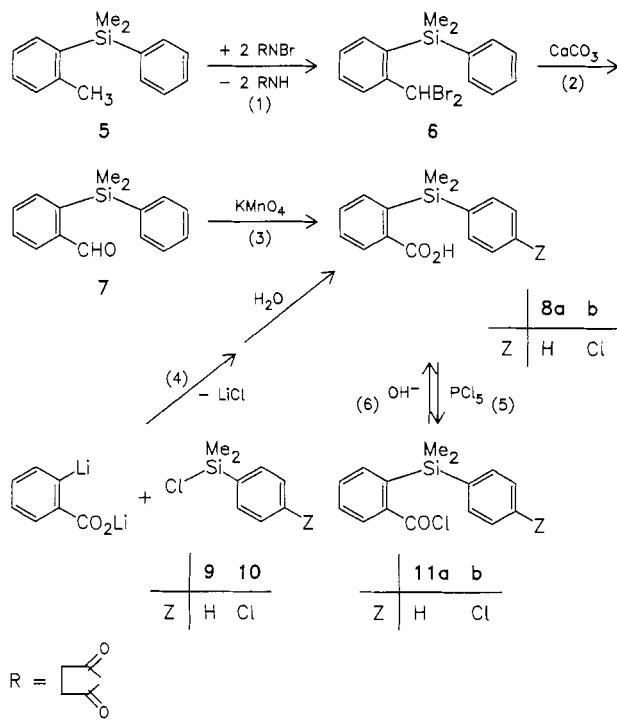
Die Bromierung von **5** zu **6** mit *N*-Bromsuccinimid erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Severson<sup>3)</sup>. Während ein Einsatz von 0.60 mol **5** in hinreichender Ausbeute (32%) zum erwünschten Benzylidendibromid **6** und nur in geringen Mengen zum analogen Benzylbromid führte, wurde bei Verdoppelung des Ansatzes in starkem Maße Abspaltung der Silylgruppe beobachtet. Anschließende Hydrolyse mit wäßriger Calciumcarbonat-Suspension ergab in guter Ausbeute (61%) den Aldehyd **7**, dessen Oxidation mit Kaliumpermanganat in Essigsäure in sehr guter Ausbeute die 2-Silylbenzoësäure **8a** [Gesamtausbeute nach Gleichung (1)–(3) 15–20%].

Insgesamt schneller und einfacher verläuft der zweite Weg, nach dem 2-Brombenzoësäure mit *n*-Butyllithium zu Lithium-2-lithiobenzoat metalliert und dieses mit Chlordimethylphenylsilan (**9**) gemäß Gl. (4) weiter umgesetzt wird. Bei der Aufarbeitung in wäßriger Phase bildet sich **8a** unter hydrolytischer Spaltung eventuell gebildeten Silyesters in befriedigender Ausbeute (38%). Es empfiehlt sich, die doppelte Menge an **9** einzusetzen, da auch die Silylierung des Carboxylrestes der 2-Lithiobenzoësäure als Konkur-



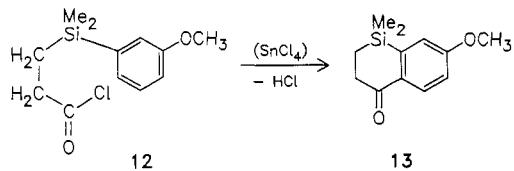
renzreaktion in Erscheinung tritt. Es ist weiterhin etwas umständlich, **8a** aus dem Gemisch der Hydrolyseprodukte abzutrennen und rein zu isolieren. Daher wurde das nach einmaliger Petroletherextraktion erhaltene Rohprodukt direkt mit  $\text{PCl}_5$  in das 2-Silylbenzoylchlorid **11a** übergeführt, wobei wegen sonst auftretender Si-Aryl-Spaltungen unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet werden muß, und dieses dann zur Charakterisierung der Säure **8a** nach Gl. (6) hydrolysiert. Völlig analog ließen sich auf diesem Reaktionsweg aus Chlor(4-chlorphenyl)dimethylsilan (**10**) 2-[4-Chlorphenyl]dimethylsilyl]benzoësäure (**8b**) und ihr Chlorid **11b** erhalten.

Schema 1. Zur Darstellung der 2-Silylbenzoylchloride **11a,b**



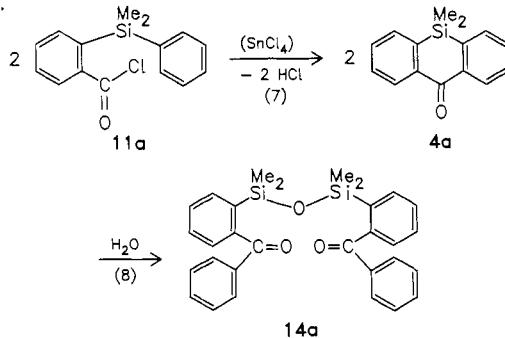
## 2. Ringschlußversuche mit 2-(Dimethylphenylsilyl)- und mit 2-[4-Chlorphenyl]dimethylsilyl]-benzoylchlorid

Barcza et al.<sup>4)</sup> hatten aus 3-[(2-Methoxyphenyl)dimethylsilyl]propionylchlorid (**12**) mit Zinntetrachlorid als Friedel-Crafts-Katalysator 6-Methoxy-4,4-dimethyl-4-sila-1-tetraion (**13**) erhalten.



Wir hofften, in gleicher Weise nach Gl. (7) aus den 2-Silylbenzoylchloriden **11** zum 9-Sila-10(9H)-anthracenon-System **4** zu gelangen. Aus dem Ansatz dieser Reaktion ließ sich in hoher Ausbeute ein farbloses, festes Produkt vom Schmp. 93–94°C isolieren, dessen Konstitutionsaufklärung

erst durch Röntgenstrukturanalyse gelang und das sich als 1,3-Bis(2-benzoylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**14a**) erwies.

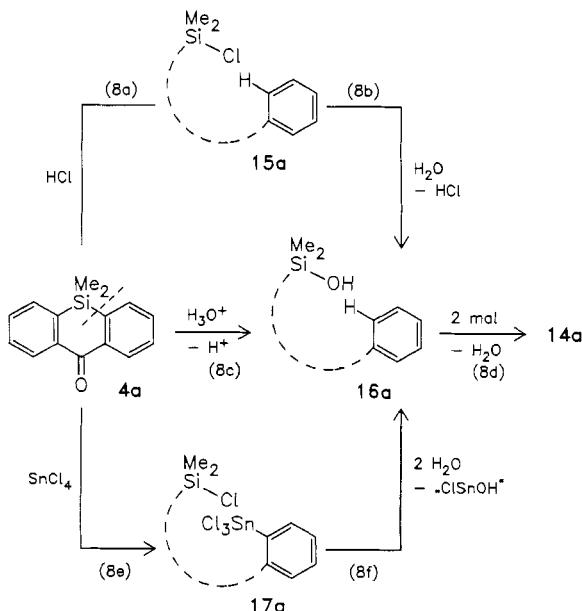


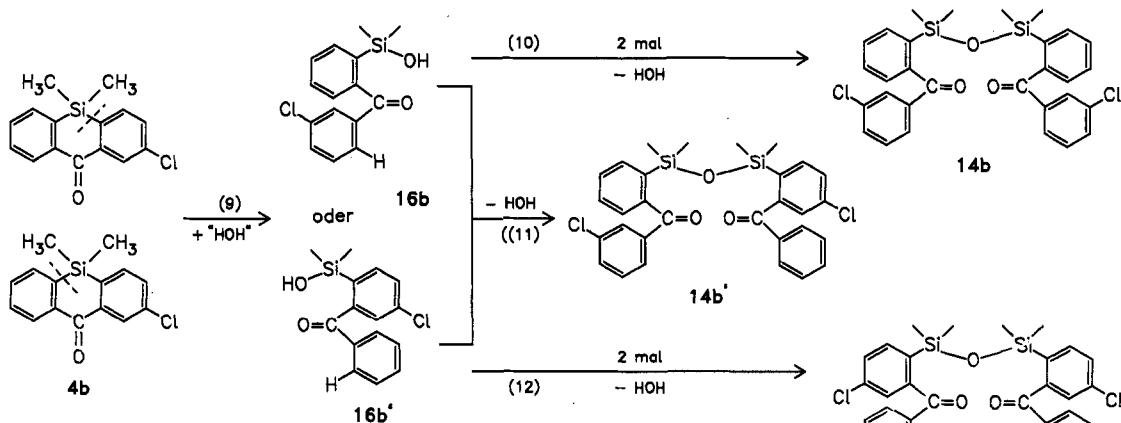
Die elementaranalytischen Werte von **14a** und das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stimmten mit denen des gesuchten **4a** praktisch überein. Das Massenspektrum schien anfangs (mit dem „Molekül-“ und Basispeak  $m/z = 479$ ) auf eine Verdoppelung von **4a** ( $M = 238$ ) unter Aufnahme zweier H-Atome hinzuweisen [abgeleitet aus  $479 = (..M + 1..)$  und „ $M^{+}$ “ = **2 (4a + H)**]. Es zeigte sich später, daß es sich bei  $m/z = 479$  um den [ $M^{+} - \text{CH}_3$ ]-Peak von **14a** handelte; der  $M^{+}$ -Peak mit  $m/z = 494$  besitzt nur 1% der Intensität des Peaks bei 479 (siehe auch Schema 4).

Auch vielfache Variationen der Versuchsbedingungen der Reaktion (7) (Lösungsmittel Benzol und Nitrobenzol; inverse Vor- und Zugabe der Reaktionspartner; Erhöhung des Tartratpuffers bei der Aufarbeitung) führten nie zur Isolierung von **4a**, sondern stets in hoher Ausbeute zum Disiloxan **14a**.

Es liegt nahe, daß bei diesem Reaktionsvorgang zuerst **4a** als Zwischenprodukt gebildet [Gl. (7)] und danach von den im Reaktionsmedium vorliegenden Stoffen an einer Si-C<sub>ar</sub>-Bindung gemäß (8) gespalten wird, wobei das im wäßrige-sauren System über **15a** oder **17a** hinweg entstehende Silanol **16a** zum Disiloxan **14a** kondensiert (vgl. Schema 2). Gleichungen (8a) und (8c) erscheinen hierbei weniger wahrscheinlich, da **4a** stabil gegenüber verd. Essigsäure wie siedendem Eisessig ist<sup>2)</sup>, und auch der Vorläufer **8a** läßt sich aus siedender verd. Essigsäure umkristallisieren.

Scheme 2. Mögliche Wege der Ringöffnung in 9-Sila-10(9H)-anthracenon (**4a**)



Schema 3. Zur Bildung des Isomerengemisches  $14\text{b}'/\text{b}''$ 

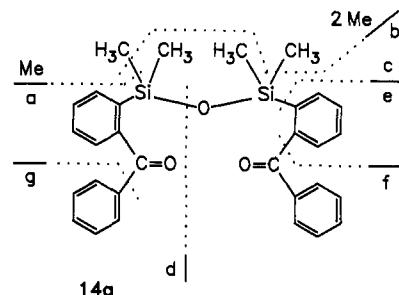
Einen indirekten Beweis für die Ringöffnung von primär gebildetem **4** liefert die in gleicher Weise durchgeführte Ringschlußreaktion mit 2-[*(4-Chlorphenyl)*dimethylsilyl]-benzoylchlorid (**11b**). Bei dem analog zu **14a** anfallenden Disiloxan **14b** handelt es sich offensichtlich um ein Isomerengemisch **b/b'/b''**. Es läßt sich aus der wahlweisen Ringöffnung einer der beiden Si-C<sub>ar</sub>-Bindungen im primär gebildeten, ebenfalls nicht isolierten **4b** ableiten (Schema 3). Versuche zur Trennung der Isomeren wurden nicht vorgenommen.

### 3. Strukturermittlung

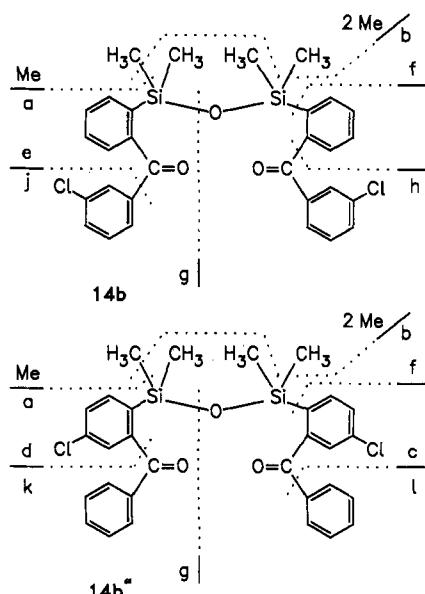
Die Zusammensetzung der neu dargestellten Verbindungen ergab sich aus einwandfreien Elementaranalysen sowie Molmassebestimmungen (bei **14a** auch kryoskopisch), wobei im Massenspektrum stets der Molekülpeak auftrat. Bei der einzigen flüssigen Verbindung **11a** stimmten die ermittelten Werte der Molfraktion nach Eisenlohr hinreichend mit den berechneten überein. C=O- und OH-Gruppen wurden durch das IR-Spektrum bestätigt.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeichneten sich die Si-Methylgruppen (mit  $\delta = 0.62 - 0.65$  bei Verbindungen mit zwei an Si gebundenen Arylgruppen und  $0.34 - 0.38$  bei den Disiloxanen **14**) sowie die Protonen der CHBr<sub>2</sub>, CHO- und CO<sub>2</sub>H-Gruppen deutlich und charakteristisch ab. Aus der Masse der Aryl-Protonen hob sich das dem Substituenten R (=CH<sub>3</sub>, CHBr<sub>2</sub>, CHO, CO<sub>2</sub>H, COCl) benachbarte als eigenständiges Multiplett ab, war jedoch nicht mehr für die Disiloxane **14** (mit R = COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X) auszumachen.

In den Massenspektren der Vorläufer von **14** traten vor allem die Fragmente  $M^+$ ,  $M - \text{CH}_3^+$ ,  $M - \text{C}_6\text{H}_4\text{R}^+$ ,  $M - \text{CH}_3$ ,  $- \text{C}_6\text{H}_5\text{R}^+$  und  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  auf. Das Massenspektrum von **14a** ist in Schema 4 aufgezeichnet und gedeutet; das von **14b** spricht eindeutig für ein Isomerengemisch. So lassen sich die Fragmente bei  $m/z = 436, 139$  und  $111$  nicht von **14b''**, die bei  $m/z = 470, 442, 105$  und  $77$  dagegen nicht von **14b** aus ableiten. Den  $m/z$ -Intensitäten nach scheint **14b** deutlich häufiger als **14b''** vorzuliegen. Alle Werte des Massenspektrums von **14b** sind mit einem unsymmetrischen Isomeren **14b'** (vgl. Schema 3) in Einklang, doch sollte dessen Anteil im Isomerengemisch noch geringer sein als der von **14b''**.

Schema 4. Zuordnung der Fragmente in den Massenspektren von **14a** und **14b, 14b''**

**14a:**  $m/z$  (%) = 494 (1)  $M^+$ , 479 (100) **a**, 464 (3) **b**, 313 (15) **c**, 239 (44) **d**, 181 (2) **e**, 105 (3) **f**, 77 (6) **g**; ferner 232 (13) als  $m/z$  für **b**



**14b, b'':**  $m/z$  (%) = 562/4/6 (<1) 2Cl  $M^+$ , 547/9/1 (100/80/21) 2Cl **a**, 532/4/6 (2/1.5/<1) 2Cl **b**, 470/2/4 (<1) 2Cl **c** – Me, 442/4/6 (<1) 2Cl **d** – Me, 436/8 (~2) 1Cl **e** – Me, 347/9 (14/5) 1Cl **f**, 273/5 (48/18) 1Cl **g**, 139/1 (~2) 1Cl **h**, 111/3 (~2) 1Cl **j**, 105 (<1) **k**, 77 (<1) **l**; ferner 266/7/8 (21/17/4) 2Cl als  $m/z$  für **b**

## Röntgenstrukturanalyse von 1,3-Bis(2-benzoylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (14a)

Ein einzelnes Moleköl von 14a ist in Abb. 1 gezeigt. Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 1 zusammenge-

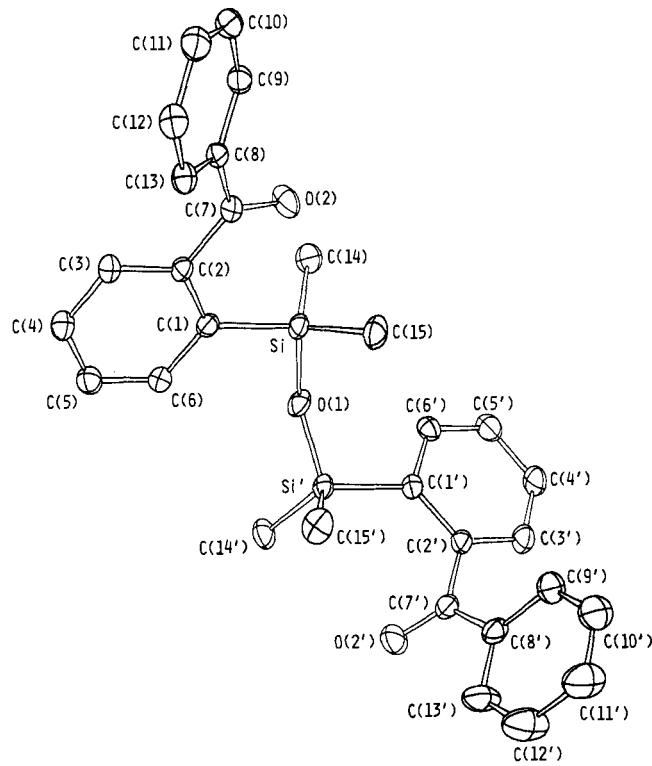


Abb. 1. Ein einzelnes Moleköl von 1,3-Bis(2-benzoylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (14a) mit Atomnumerierung

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in 14a. Es sind jeweils links die Abstände und Winkel zwischen Atomen ohne Apostroph und rechts zwischen Atomen mit Apostroph aufgeführt

Atome	Abstände [Å]	
Si -O(1)	1,662(6)	1,627(6)
Si -C(1)	1,901(7)	1,894(7)
Si -C(14)	1,890(9)	1,884(8)
Si -C(15)	1,888(8)	1,887(9)
C(1) -C(2)	1,429(10)	1,419(9)
C(1) -C(6)	1,408(11)	1,414(11)
C(2) -C(3)	1,411(10)	1,399(11)
C(2) -C(7)	1,479(11)	1,484(11)
C(7) -O(2)	1,218(10)	1,223(11)
C(7) -C(8)	1,499(10)	1,504(10)
Atome	Winkel [°]	
Si -O(1) -Si'	145,2(3)	
O(1) -Si -C(1)	102,5(3)	105,1(3)
O(1) -Si -C(14)	104,6(3)	106,5(3)
O(1) -Si -C(15)	105,4(3)	109,8(3)
C(1) -Si -C(14)	113,7(3)	109,8(3)
C(1) -Si -C(15)	114,5(3)	113,9(3)
C(14)-Si -C(15)	114,5(4)	111,2(4)
C(2) -C(1) -C(6)	117,1(7)	117,7(6)
C(1) -C(2) -C(3)	121,5(7)	121,9(7)
O(2) -C(7) -C(2)	119,4(7)	120,0(6)
O(2) -C(7) -C(8)	118,3(7)	120,1(7)
C(2) -C(7) -C(8)	122,3(6)	119,9(7)

stellt. Die Werte stimmen mit denen entsprechender Teilstrukturen vergleichbarer siliciumorganischer Verbindungen überein. Deshalb kann auf eine detaillierte Besprechung verzichtet werden.

Tab. 2. Lage- und Temperaturparameter der Atome in 14a

Atom	x	y	z	U(eq)
Si	0.7577(2)	0.0874(1)	-0.0965(3)	0.043(1)
Si'	0.5421(2)	0.1417(1)	0.0041(3)	0.039(1)
O(1)	0.6834(6)	0.1182(1)	0.0084(7)	0.049(3)
O(2)	0.8678(7)	0.0332(1)	-0.2471(8)	0.069(4)
O(2')	0.2774(6)	0.1941(2)	-0.0566(7)	0.068(4)
C(1)	0.7261(7)	0.0452(2)	0.0238(9)	0.039(4)
C(2)	0.7615(8)	0.0104(2)	-0.0262(9)	0.038(4)
C(3)	0.7457(8)	-0.0197(2)	0.0774(10)	0.044(5)
C(4)	0.6909(8)	-0.0152(2)	0.2328(10)	0.045(5)
C(5)	0.6532(8)	0.0184(2)	0.2811(10)	0.052(5)
C(6)	0.6716(8)	0.0481(2)	0.1788(10)	0.046(5)
C(7)	0.8234(8)	0.0069(2)	-0.1851(10)	0.044(5)
C(8)	0.8323(8)	-0.0281(2)	-0.2752(9)	0.038(4)
C(9)	0.9509(8)	-0.0337(2)	-0.3490(10)	0.046(5)
C(10)	0.9644(9)	-0.0656(2)	-0.4377(10)	0.053(5)
C(11)	0.8592(10)	-0.0918(2)	-0.4535(11)	0.059(6)
C(12)	0.7390(9)	-0.0859(2)	-0.3826(11)	0.054(5)
C(13)	0.7242(8)	-0.0540(2)	-0.2911(10)	0.047(5)
C(14)	0.9496(9)	0.1008(2)	-0.0577(12)	0.059(5)
C(15)	0.6604(10)	0.0897(2)	-0.3362(11)	0.063(6)
C(1')	0.5653(8)	0.1829(2)	-0.1284(9)	0.035(4)
C(2')	0.4562(8)	0.2062(2)	-0.2114(9)	0.042(5)
C(3')	0.4847(10)	0.2374(2)	-0.2962(11)	0.057(5)
C(4')	0.6245(10)	0.2462(2)	-0.2978(12)	0.062(6)
C(5')	0.7338(10)	0.2236(2)	-0.2191(11)	0.058(5)
C(6')	0.7053(8)	0.1917(2)	-0.1373(10)	0.044(5)
C(7')	0.3080(8)	0.1986(2)	-0.2011(11)	0.050(5)
C(8')	0.1966(9)	0.1953(2)	-0.3689(10)	0.056(6)
C(9')	0.2314(10)	0.1950(3)	-0.5356(11)	0.068(6)
C(10')	0.1233(13)	0.1907(3)	-0.6877(13)	0.091(8)
C(11')	-0.0148(13)	0.1875(4)	-0.6726(15)	0.118(10)
C(12')	-0.0503(11)	0.1874(4)	-0.5030(15)	0.121(10)
C(13')	0.0564(10)	0.1915(3)	-0.3511(13)	0.089(8)
C(14')	0.5435(9)	0.1543(2)	0.2413(10)	0.057(5)
C(15')	0.3806(9)	0.1148(2)	-0.0949(12)	0.065(5)

Unser Dank gilt für Unterstützung mit Sachmitteln dem *Fonds der Chemie*, Frankfurt am Main, sowie der *Bayer AG*, Leverkusen.

## Experimenteller Teil<sup>5</sup>

*(2-(Dibrommethyl)phenyl)dimethylphenylsilan* (6): 136 g (0.60 mol) Dimethylphenyl-*o*-tolylsilan (5), in 400 ml absol.  $\text{CCl}_4$  gelöst, und 221 g (1.2 mol) *N*-Bromsuccinimid werden mit 0.20 g Benzoylperoxid versetzt, wobei sich der Reaktionsansatz unter leichtem Erwärmen gelblich färbt. Nach 36 h Röhren unter schwachem Rückflußsieden und erneuter Zugabe von je 0.20 g Benzoylperoxid nach 12 bzw. 24 h wird im Eisbad gekühlt, filtriert, das kalte Filtrat mit 100 ml 5proz. Natronlauge und 200 ml Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand fraktionierend über eine 15-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Die bei 110–130 °C/0.02 Torr erhaltene Fraktion kristallisiert nach erneuter frakt. Destillation im Kühlschrank durch und lässt sich aus Ethanol in farblosen Kristallen vom Schmp. 35–36 °C erhalten, die sich bei längerer Lagerung am Tageslicht schwach rosa verfärbten. Ausb. 73.8 g (32%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.65$  (s, 6 H,  $\text{SiCH}_3$ ), 6.62 (s, 1 H,  $\text{CHBr}_2$ ), 7.1–7.7 (m, 8 H, aromat.), 7.9–8.1 (m, 1 H,  $\text{CHCCBr}_2$ ). —  $^{\text{MS}}$ :  $m/z$  (%) = 382/4/6 (<1)  $2\text{Br M}^+$ , 367/9/1 (1/2/1)  $2\text{Br M} - \text{CH}_3$ , 304/6/8 (7/15/7)  $2\text{Br M} - \text{C}_6\text{H}_6$ , 287/9 (10/12)  $1\text{Br M} - (\text{CH}_3 + \text{HBr})$  sowie etwas  $\text{M} - (\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6)$ , 223 (100)  $\text{M} - (2\text{Br} + \text{H})$ , 77 (4),  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ .



**2-(Dimethylphenylsilyl)benzaldehyd (7):** In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer und zwei Rückflußkühlern mit Gasanschlüssen werden 59.2 g (0.154 mol) **6** mit 40 g CaCO<sub>3</sub> und 400 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird 18 h im schwachen N<sub>2</sub>-Strom unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung röhrt man mit 500 ml CHCl<sub>3</sub> kurz durch, filtriert unter N<sub>2</sub>, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige erneut mit 200 ml CHCl<sub>3</sub>, wäscht die vereinigten Chloroformextrakte mit 200 ml Wasser, trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert den Rückstand über eine Vigreuxkolonne. Die als Hauptprodukt erhaltene Flüssigkeit kristallisiert im Kühlenschrank durch und liegt nach Umkristallisation aus Petrolether in weißen Kristallen vom Schmp. 50°C vor. Ausb. 22.6 g (61%). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.63 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 6.8–7.3 (m, 8H, aromat.), 7.3–7.6 (m, 1H, CHCCO), 9.77 (s, 1H, CHO). — MS: m/z (%) = 240 (8) M<sup>+</sup>, 225 (100) M – CH<sub>3</sub>, 163 (70) M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 162 (19) M – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 147 (2) M – (CH<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 77 (4) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>. — IR (CHCl<sub>3</sub>): 1696 cm<sup>-1</sup> vs mit 1710 sh vC=O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Si (240.4) Ber. C 74.95 H 6.71 Si 11.68  
Gef. C 74.7 H 6.7 Si 11.9

### 2-(Dimethylphenylsilyl)benzoësäure (**8a**)

a) Nach Gl. (3) werden 4.8 g (0.020 mol) **7** mit 3.2 g (0.020 mol) Kaliumpermanganat und 100 ml 25proz. Essigsäure 1 h unter gelindem Erwärmen gerührt. Danach kühlte man auf 0°C und reduziert überschüssiges KMnO<sub>4</sub> sowie angefallenes MnO<sub>2</sub> mit Oxalsäure. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit 20 ml CHCl<sub>3</sub> extrahiert, der vereinigte Extrakt mit 20 ml Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende weiße Feststoff wird mit wenig Petrolether gewaschen und kristallisiert aus Essigsäure/Wasser (2:1) in farblosen Nadeln vom Schmp. 127°C. Ausb. 4.3 g (84%).

b) Nach Gl. (4) wird in Anlehnung an Lit.<sup>6</sup> die Lösung von 53.2 g (0.27 mol) 2-Brombenzoësäure in 300 ml Diethylether auf –75°C gekühlt. Dazu werden unter ständigem Kühlen und intensivem Rühren 237 g (0.55 mol) 15proz. n-Butyllithiumlösung (in n-Hexan) getropft, danach wird 30 min weitergerührt und schließlich werden 94 g (0.55 mol) Chlordimethylphenylsilan (**9**) in 150 ml Ether bei –75°C zugegeben. Anschließend röhrt man noch 2 h bei –75°C und 14 h unter Temperaturanstieg bis auf 5°C. Die bis dahin klare Lösung scheidet während 3 h weiteren Röhrens bei 20°C einen weißen Niederschlag ab. Der gesamte Ansatz wird nun in einem Scheidetrichter mit 300 ml Eiswasser/2 ml konz. Salzsäure zersetzt, mit Ether mehrfach extrahiert, der gesammelte etherische Auszug mit Wasser gewaschen und danach mit insgesamt 0.3 mol 8proz. Natronlauge extrahiert. Zu den vereinigten NaOH-Auszügen gibt man Eis und Ether, röhrt vorsichtig ca. 290 ml 1 N HCl ein und ethert aus. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein gelblicher Feststoff. Aus seinen Petroletherextrakten läßt sich die reine Verbindung **8a** durch Umkristallisation aus Essigsäure/Wasser (2:1) gewinnen, Ausb. 26.3 g (38%).

c) Es wird gemäß Gl. (6) ein Gemisch von 5.5 g (0.020 mol) **11a** und 2.0 g (0.050 mol) NaOH in 100 ml Wasser 1 h auf dem Wasserbad bei ca. 80°C gerührt, danach auf 0°C abgekühlt, vorsichtig mit 49 ml 1 N HCl versetzt, der Niederschlag abfiltriert und aus Eisessig/Wasser (2:1) umkristallisiert. Ausb. 4.6 g (90%) nadelförmige Kristalle vom Schmp. 127°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.62 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 7.0–7.8 (m, 8H, aromat.), 7.9–8.2 (m, 1H, CHCCO), 11.2 (s, 1H, CO<sub>2</sub>H). — MS: m/z (%) = 256 (<1) M<sup>+</sup>, 241 (100) M – CH<sub>3</sub>, 179 (53) M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 163 (25) 241 – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 77 (15) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>. — IR (KBr): 1665 cm<sup>-1</sup> vs vC=O; vOH positiv. C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Si (256.4) Ber. C 70.27 H 6.29 Si 10.96  
Gef. C 69.8 H 6.3 Si 11.0

**2-[*(4-Chlorphenyl)dimethylsilyl]benzoësäure (**8b**):*** Analog b) bei **8a** mit 113 g (0.55 mol) Chlor(4-chlorphenyl)dimethylsilan (**10**). Ausb. 25.7 g (33%), farblose Kristalle, Schmp. 139–140°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.62 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 7.0–7.6 (m, 7H, aromat.), 7.9–8.2 (m, 1H, CHCCO), 12.5 (s, 1H, CO<sub>2</sub>H). — MS: m/z (%) = 290/2 (<1) 1 Cl M<sup>+</sup>, 275/7 (100/36) 1 Cl M – CH<sub>3</sub>, 239 (1) M – (CH<sub>3</sub> + HCl), 179 (42) M – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, 163 (9) M – (CH<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl), 77 (15) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>. — IR (CCl<sub>4</sub>): 1695 cm<sup>-1</sup> vs mit sh bei 1690 vC=O; vOH positiv.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>2</sub>Si (290.8) Ber. C 61.95 H 5.20 Cl 12.19 Si 9.66  
Gef. C 61.7 H 5.3 Cl 12.0 Si 9.9

**2-(Dimethylphenylsilyl)benzoylchlorid (**11a**):** Gemäß Gl. (5) werden 51.3 g (0.20 mol) **8a**, in 250 ml Benzol gelöst, bei 0°C unter Röhren zu einer Suspension von 41.7 g (0.20 mol) PCl<sub>5</sub> in 50 ml Benzol getropft. Nach Beendigung der starken HCl-Entwicklung nach 30 min wird bei 0°C weitergerührt, das Lösungsmittel sowie gebildetes POCl<sub>3</sub> werden i. Vak. bei 20°C abgedampft, und der Rückstand wird im Feinvakuum über eine 20-cm-Vigreuxkolonne destilliert. **11a** fällt dabei bei 109°C/0.02 Torr als farblose, ölige, nichtkristallisierende Flüssigkeit mit n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5900 an, Ausb. 44.5 g (81%). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 0.62 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 7.0–7.7 (m, 8H, aromat.), 8.1–8.4 (m, 1H, CHCCO). — MS: m/z (%) = 274/6 (<1) 1 Cl M<sup>+</sup>, 259/1 (100/35) 1 Cl M – CH<sub>3</sub>, 239 (24) M – Cl, 223 (3) 259 – HCl, 197/9 (61/22) 1 Cl M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 181 (10) 259 – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 77 (7) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>. — IR (flüssig): 1734 cm<sup>-1</sup> vs vC=O, 1770 vs.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ClOSi (274.8) Ber. C 65.56 H 5.50 Cl 12.90 Si 10.22  
Gef. C 65.7 H 5.7 Cl 12.6 Si 11.1  
MR<sub>E</sub><sup>7)</sup> Ber. 437.0 Gef. 428.6

**2-[*(4-Chlorphenyl)dimethylsilyl]benzoylchlorid (**11b**):*** Gemäß Gl. (5) analog **11a** aus 24.4 g (0.084 mol) **8b** in 100 ml Benzol mit 17.5 g (0.084 mol) PCl<sub>5</sub> dargestellt, wurde nicht rein isoliert (und auch nicht charakterisiert), sondern direkt weiter zu **14b** umgesetzt.

**1,3-Bis(2-benzoylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**14a**):** Man tropft 10.4 g (40 mmol) Zinntrichlorid, in 100 ml Benzol gelöst, innerhalb 20 min unter Röhren zu einer auf 0°C gehaltenen Lösung von 11.0 g (40 mmol) **11a** in 60 ml Benzol, wobei sich die Lösung gelb färbt und ein heller Niederschlag ausfällt, und gibt nach weiteren 10 min Röhren das Reaktionsgemisch in dünnem Strahl unter intensivem Röhren zu einem eisgekühlten Gemisch aus 200 g (0.70 mol) Kaliumnatriumtartrat-tetrahydrat, 100 g gestoßenem Eis, 700 ml Wasser und 400 ml Benzol. Dann trennt man die organische Phase nach kurzem Röhren ab, extrahiert die wäßrige mit 200 ml Benzol, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 200 ml Wasser, trocknet mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und vertreibt das Lösungsmittel bei 80°C Badtemp. im Rotationsverdampfer. Nach Zusatz von 50 ml Petrolether kristallisiert der Rückstand durch. Durch Umkristallisation aus Ethanol/Petrolether (1:1) erhält man **14a** in reiner Form als farblose Kristalle vom Schmp. 93–94°C, Ausb. 9.0 g (91%). — <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TMS): δ = 0.34 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 7.2–8.0 (m, 18H, aromat.). — MS: siehe Schema 4. — Röntgenstrukturanalyse: siehe Kap. 3. — IR (KBr): 1640 cm<sup>-1</sup> vs vC=O.

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (494.7) Ber. C 72.83 H 6.11 Si 11.35  
Gef. C 73.1 H 6.1 Si 11.7  
Molmasse 472 (kryoskop. in Benzol)

**1,3-Bis(2-benzoyl-4-chlorphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**14b**)** im Isomerengemisch mit **1,3-Bis[2-(3-chlorbenzoyl)phenyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**14b**)** und **1-(2-Benzoyl-4-chlorphenyl)-3-[2-(3-chlorbenzoyl)phenyl]-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**14b'**)**: Gemäß Gl. (7/8) und analog zur Darstellung von **14a** wurde das aus 24.4 g (84 mmol) **8b** dargestellte, aber nicht isolierte **11b** direkt

weiter mit 43.8 g (168 mmol)  $\text{SnCl}_4$  in 150 ml Benzol umgesetzt und wie dort aufgearbeitet. Es hinterblieben nach Umkristallisation aus Ethanol/Petrolether (1:1) 17.4 g farblose Kristalle mit Schmp. 130–133°C, Ausb. 73%, bezogen auf **8b**. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Standard):  $\delta = 0.38$  (s, 12H,  $\text{SiCH}_3$ ), 7.2–8.0 (m, 16H, aromat.). – MS: siehe Schema 4.

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Si}_2$  (563.6) Ber. C 63.93 H 5.01 Cl 12.58 Si 9.97  
Gef. C 64.0 H 5.1 Cl 12.6 Si 10.1

**Röntgenstrukturanalyse von **14a****: **14a** wurde aus Chloroform/Petrolether (1:1) umkristallisiert. Kristalldaten:  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_2$  (494.7), monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ ;  $a = 9.701(4)$ ,  $b = 37.675(12)$ ,  $c = 7.698(4)$  Å,  $\beta = 102.23(3)$ °,  $V = 2749.7$  Å<sup>3</sup> (bei Raumtemperatur); gemessene Dichte = 1.20 g·cm<sup>-3</sup> (Schwemmethode in Toluol/ $\text{CCl}_4$ ), berechnete Dichte = 1.195 g·cm<sup>-3</sup>;  $F(000) = 1048$ ; benutzte Strahlung: Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å. Die Längsachse der farblosen Prismen entspricht der kristallographischen *c*-Achse.

Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Philips-PW-1100-Diffraktometer unter Verwendung eines Graphit-Monochromators. Abmessungen des benutzten Kristalls (in mm): 0.2, 0.2, 0.4. 3357 unabhängige Röntgenreflexe wurden im Bereich  $6^\circ \leq 2\Theta \leq 44^\circ$  erfaßt. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur wurde angebracht ( $\mu = 1.2$  cm<sup>-1</sup>). Die nachfolgenden Rechnungen basieren auf den 2589 Reflexen mit  $|F_o| \geq 1.5\sigma(F_o)$ . Die Kristallstruktur wurde mittels der Schweratommethode gelöst. Die Verfeinerung der Si-, O- und C-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte bei  $R = 0.083$  (Einheitsgewichte; Parameter auf vier Blöcke verteilt;  $F$ /Parameter = 8.1). Die Atomkoordinaten sind in Tab. 2 aufgeführt. In einer Differenz-Fourier-Synthese ließen sich mit Ausnahme je eines an den Methyl-C-Atomen C(14) und C(15') gebundenen H-Atoms sämtliche H-Atome des Moleküls lokalisieren. Da die H-Atome die erwarteten Positionen einnehmen (innerhalb der bei H-

Atomen üblichen Fehlergrenzen), wird auf ihre Tabellierung verzichtet. Der unter Berücksichtigung der H-Atome (mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor von  $U = 0.05$ ) berechnete *R*-Index beträgt 0.070. Die benutzten Formfaktorwerte für Si, O und C stammen aus Lit.<sup>9)</sup>, die Werte für H aus Lit.<sup>10)</sup>, eingesetzte Rechenprogramme: SHELX-System<sup>11)</sup> und ORTEP<sup>12)</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**5:** 107116-05-2 / **6:** 107116-06-3 / **7:** 107116-07-4 / **8a:** 107116-08-5 / **8b:** 107116-02-9 / **9:** 768-33-2 / **10:** 825-92-3 / **11a:** 107116-09-6 / **11b:** 107116-03-0 / **14a:** 107116-12-1 / **14b:** 107116-10-9 / **14b':** 107116-11-0 / **14b":** 107116-04-1 / 2-Brombenzoësäure: 88-65-3

- <sup>1)</sup> D. Wiese, R. Tacke, U. Wannagat, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1285.
- <sup>2)</sup> P. Jutzi, *Z. Naturforsch., Teil B*, **24** (1969) 354; *Chem. Ber.* **104** (1971) 1455.
- <sup>3)</sup> R. G. Severson, R. J. Rosskopf, D. R. Lindberg, R. D. Engberg, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 6540.
- <sup>4)</sup> S. Barcza, C. W. Hoffman, *Tetrahedron* **31** (1975) 2363.
- <sup>5)</sup> Mit Auszügen aus der Dissertation D. Wiese, Techn. Univ. Braunschweig 1978.
- <sup>6)</sup> R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 599.
- <sup>7)</sup>  $MR_E$  = Molrefraktion nach Eisenlohr.
- <sup>8)</sup> Weitere Details über die Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52222, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>9)</sup> D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1968) 321.
- <sup>10)</sup> R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3175.
- <sup>11)</sup> G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen, persönliche Mitteilung.
- <sup>12)</sup> C. K. Johnson, ORTEP, *Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA) 1965.

[310/86]