

ÜBER DIE Si-N-BINDUNG

XLIV *. DIE UMSETZUNG VON BENZOPHENON MIT BIS- UND TRIS(TRIMETHYLSILYL)AMIN

K. RÜHLMANN*, H. SCHILLING, H. FREY **

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, Mommsenstr. 13, DDR-8027 Dresden (D.D.R.)

und H. PAUL

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Hessische Str. 1–2, DDR-1040 Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen den 30. Januar 1985)

Summary

1,1,3-Triphenyl-1*H*-isoindole (I) is obtained in yields up to 66% by reacting benzophenone with tris(trimethylsilyl)amine or with bis(trimethylsilyl)amine and chlorotrimethylsilane in the presence of catalytic amounts of a Lewis acid at 230–280°C in a sealed tube or with equimolar amounts of a Lewis acid at 210°C without using a sealed tube.

At temperatures above 280°C the same reactions yield mixtures of I with 1,2,3-triphenyl-2*H*-isoindole (II), whose fraction can reach 25% of the isoindole mixture.

Mechanistic investigations on the new isoindole synthesis indicated, that azaallenium cations $\text{Ph}_2\overset{+}{\text{C}}\text{---}\overset{\text{+}}{\text{N}}\text{---}\text{CPh}_2$ are involved as intermediates.

Zusammenfassung

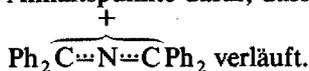
1,1,3-Triphenyl-1*H*-isoindol (I) wird in Ausbeuten bis zu 66% durch Umsetzung von Benzophenon mit Tris(trimethylsilyl)amin oder mit Bis(trimethylsilyl)amin und Chlortrimethylsilan in Gegenwart katalytischer Mengen einer Lewis-Säure bei 230–280°C im Einschlußrohr oder mit äquimolaren Mengen einer Lewis-Säure bei 210°C ohne Verwendung eines Einschlußrohres gewonnen.

Bei Temperaturen über 280°C entstehen bei den gleichen Umsetzungen Gemische aus I und 1,2,3-Triphenyl-2*H*-isoindol (II), dessen Anteil am Isoindolgemisch bis zu 25% betragen kann.

* XLIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** H. Frey, Diplomarbeit, Dresden 1983.

Mechanistische Untersuchungen zu der neuen Isoindolsynthese ergaben Anhaltspunkte dafür, dass die Reaktion über Azaallenium-Kationen



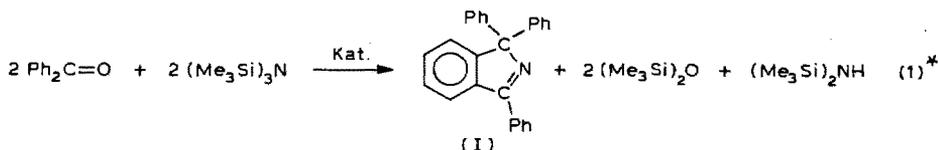
Einleitung

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Silylimine [2,3] hatten wir nach einer neuen Methode zur Herstellung von *N*-Trimethylsilyl-benzophenonimin [4,5] gesucht. In Analogie zu den Arbeiten von Duffaut [6] sollte dabei Benzophenon mit Tris(trimethylsilyl)amin umgesetzt werden.

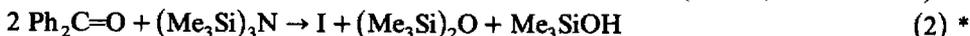
Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung von Benzophenon mit Tris(trimethylsilyl)amin

Die Umsetzung von Benzophenon mit Tris(trimethylsilyl)amin im Einschlussrohr führte in Gegenwart katalytischer Mengen Lewis-Säure und bei Temperaturen zwischen 230 und 280°C zur Bildung von 1,1,3-Triphenyl-1*H*-isoindol (Tab. 1, Versuch 1).



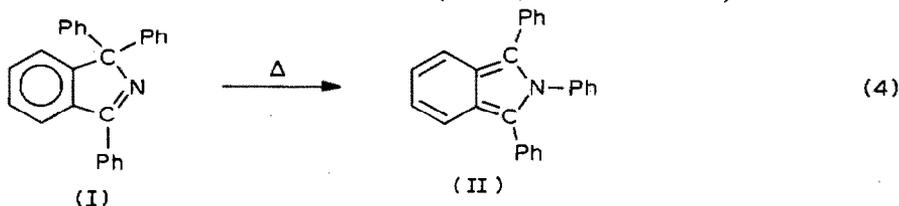
Es zeigte sich, dass die Tris(trimethylsilyl)amin-Menge auf die Hälfte herabgesetzt werden kann, ohne dass die Ausbeute an Isoindol absinkt (Tab. 1, Versuch 2-6).



Da wir annahmen, dass das bei der Kondensation des Silanols entstehende Wasser den Katalysator zerstört, wurde bei einigen Versuchen Trimethylchlorosilan zugesetzt (Tab. 1, Versuch 7). Eine Steigerung der Ausbeute konnte dabei jedoch nicht beobachtet werden.



Bei Temperaturen über 280°C liessen sich aus dem Reaktionsprodukt neben I mit steigender Temperatur wachsende Mengen 1,2,3-Triphenyl-2*H*-isoindol (II) isolieren, das nach Theilacker [7] durch thermische Umlagerung aus I bis zu einem Anteil von etwa 25% entstehen kann (Tab. 1, Versuch 8 und 9).



Unter Verwendung von SnCl_4 als Katalysator liess sich die Umsetzung ent-

* Die Gleichungen haben nur formalen Charakter, da stets ein Teil des Katalysators zersetzt wurde, wobei sich Trimethylchlorosilan bildete.

TABELLE 1

UMSETZUNG VON BENZOPHENON MIT TRIS(TRIMETHYLSILYL)AMIN

Ver- such	Molverhältnis Ph ₂ C=O/(Me ₃ Si) ₃ N	Temp. (°C)	Zeit (h)	Kat.	Umsatz ^a (%)	Ausbeute (%) ^b		
						I	II	IV
<i>Versuche im Einschlussrohr</i>								
1	1/1	260	8	AlCl ₃	80	52	–	9
2	2/1	260	8	BF ₃	3	–	–	–
3	2/1	260	8	SnCl ₄	73	10	–	51
4	2/1	260	8	ZnCl ₂	98	50	–	^c
5	2/1	260	8	AlCl ₃	58	60	–	^c
6	2/1	260	24	AlCl ₃	63	66	–	12
7	2/1/1 ^d	260	8	AlCl ₃	74	56	–	–
8	2/1	290	10	ZnCl ₂	100	31	11	–
9	2/1	290	4	AlCl ₃	67	44	15	11
10	2/1	160	8	AlCl ₃	66	19	–	19
<i>Versuch ohne Einschlussrohr</i>								
11	1/1	210	30	SnCl ₄ ^e	48	27	–	19

^a Bezogen auf eingesetztes Benzophenon. ^b Bezogen auf umgesetztes Benzophenon. ^c Nicht bestimmt.

^d Ph₂C=O/(Me₃Si)₃N/Me₃SiCl. ^e Äquimolare Menge.

sprechend Gl. 1 bei Temperaturen um 210°C und bei Verlängerung der Reaktionsdauer auf 30 h auch ohne Einschlussrohr durchführen (Tab. 1, Versuch 11).

Umsetzung von Benzophenon mit Bis(trimethylsilyl)amin

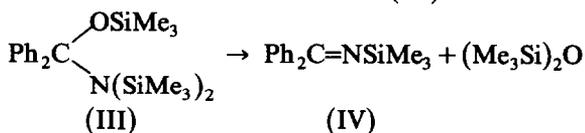
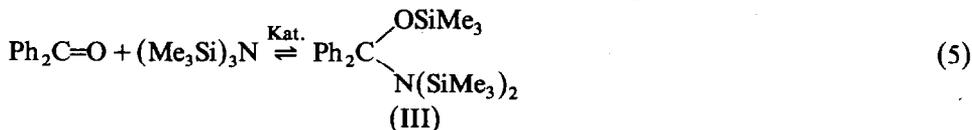
Da die Herstellung des Tris(trimethylsilyl)amins präparativ aufwendig ist, wurde versucht, Benzophenon unter den gleichen Bedingungen mit Bis(trimethylsilyl)amin umzusetzen. Tatsächlich konnte auch bei diesen Ansätzen I, allerdings in etwas geringerer Menge, isoliert werden (Tab. 2, Versuch 1 und 2). Durch einen Zusatz von Trimethylchlorsilan liessen sich die Ausbeuten an I jedoch erhöhen und denen der Umsetzungen mit (Me₃Si)₃N angleichen (Tab. 2, Versuch 3).

Schliesslich gelang es, auch die Umsetzungen von Benzophenon mit Bis(trimethylsilyl)amin ohne Einschlussrohr durchzuführen. Allerdings mussten bei diesen Reaktionen äquimolare Mengen Lewis-Säure oder wasserbindende Reagenzien zugesetzt werden (Tabelle 2, Versuch 4–6).

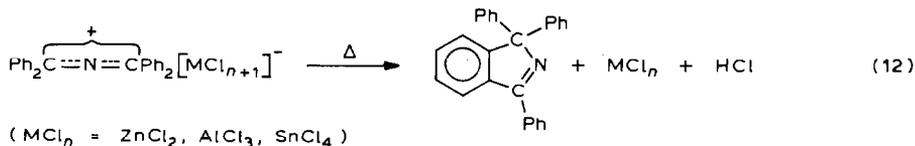
Mechanistische Interpretation

Erste Vertreter der 1*H*-Isoindole wurden 1949 [8], der 2*H*-Isoindole 1951 [9] beschrieben. Während seitdem zahlreiche Arbeiten über die 2*H*-Isoindole publiziert wurden (Übersichten: [10,11]), erschienen nur wenige Beiträge zur Synthese und zu den Eigenschaften der 1*H*-Isoindole [7,12–16].

Die von uns gefundene, präparativ einfache Synthese von 1*H*-Isoindolen beginnt vermutlich mit der Bildung des *N*-Trimethylsilyl-benzophenonimins (IV).



Tatsächlich liessen sich die aus *N*-Trimethylsilyl-benzophenonimin und Dichlordiphenylmethan gewonnenen Azaallenium-Salze durch kurzzeitiges Erhitzen auf 220°C glatt in 1*H*-Isoindole überführen (Tab. 3, Versuch 3).



Wir nehmen an, dass auch bei den Synthesen von Theilacker und Shaw [7,14] intermediär Azaallenium-Kationen gebildet werden.

Experimentelles

Darstellung der Ausgangsstoffe

Tris(trimethylsilyl)amin wurde nach [27], *N*-Trimethylsilyl-benzophenonimin (IV) nach [5] und Dichlordiphenylmethan nach [28] gewonnen. Benzophenonimin konnten wir durch Methanolyse von IV erhalten.

Darstellung der Isoindole

Umsetzungen im Einschlussrohr

Die Einschlussrohre (Länge 60 cm, Durchmesser 1.7 cm) wurden mit trockenem Stickstoff gespült und mit 0.05 mol (9.1 g) Benzophenon, den siliciumhaltigen Reaktionspartnern (Art und Menge sind in den Tabellen angegeben), und 0.3 g Katalysator beschickt. Die Reaktionstemperaturen und -zeiten sowie die erzielten Ausbeuten sind ebenfalls in den Tabellen enthalten.

Umsetzungen ohne Einschlussrohr

Ein 50 ml-Kölbchen mit Rückflusskühler und Stickstoffspülung wurde mit 0.05 mol (9.1 g) Benzophenon, den siliciumhaltigen Reaktionspartnern (Art und Menge sind in den Tabellen angegeben) und 0.3 g Katalysator beschickt und in einem Metallbad erwärmt. Die Reaktionstemperaturen und -zeiten sowie die erzielten Ausbeuten sind ebenfalls in den Tabellen enthalten.

Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

Die Reaktionsprodukte trennten sich in allen Fällen in eine hellgelbe Flüssigkeit, die gaschromatographischen Untersuchungen zufolge aus (Me₃Si)₂O, (Me₃Si)₂NH und Me₃SiCl bestand und (Me₃Si)₃N, Ph₂C=O, Ph₂C=NH und Ph₂C=NSiMe₃ enthalten konnte, und einen kristallinen Bodenkörper, in dem mit Hilfe der Gaschromatographie und der HPLC Ph₂C=O, Ph₂C=NH, Ph₂C=NSiMe₃ und die Isoindole I und II nachgewiesen werden konnten. Die Reaktionsprodukte wurden aus dem Einschlussrohr herausgelöst und mit Methanol zum Sieden erhitzt. Danach wurden alle leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wurde in Benzen aufgenommen. Dabei blieb das 1,2,3-Triphenyl-2*H*-isoindol (II) ungelöst zurück (gelbgrüne fluoreszierende Kristalle vom Fp. 237°C aus Ethylacetat; Lit.-Fp.: 234.5°C [7]).

Das in Lösung gegangene 1,1,3-Triphenyl-1*H*-isoindol (I) wurde mit HCl-Gas als Hydrochlorid gefällt, durch Kochen mit wässriger Natriumcarbonatlösung regeneriert und aus Methanol umkristallisiert (farblose Kristalle vom Fp. 146°C aus Methanol; Lt.-Fp.: 144.5°C [7], 146–147°C [14]).

Synthese der Addukte aus N-Trimethylsilyl-benzophenonimin und Aldehyden

In einem 50 ml Zweihalskolben wurden 0.02 mol Aldehyd (0.6 g Formaldehyd, 3 g Chloral, 2 g Benzaldehyd) in 10 ml CCl₄ vorgelegt und 0.02 mol (5 g) IV in 10 ml CCl₄ zugetropft. Nach Abklingen der leicht exothermen Reaktion wurde noch kurze Zeit unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Chloraladdukt wurde aus CCl₄ umkristallisiert.

Ph₂C=NCHOSiMe₃, R = H: n_D^{20} 1.5587; R = CCl₃: Fp. 65°C; R = Ph: n_D^{20} 1.5629.

Die Analysenwerte und die Spektren (IR- und ¹³C-NMR) bestätigten die angenommene Struktur.

Dank

Die Autoren danken sehr herzlich Herrn Dr. H. Kroschwitz für die Aufnahme und Diskussion der HPL-Chromatogramme und Frau CI A. Paschke für die GC-Untersuchungen.

Literatur

- 1 K. Hänig, H. Grosse-Ruyken, K. Rühlmann und J. Schlapa, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 145.
- 2 G. Tuchtenhagen und K. Rühlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 711 (1968) 174.
- 3 H. Buchwald und K. Rühlmann, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 25.
- 4 C. Krüger, E.G. Rochow und U. Wannagat, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2132.
- 5 L.H. Chan und E.G. Rochow, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 231.
- 6 N. Duffaut und J.-P. Dupin, *Bull. Soc. Chim. France*, (1966) 3205.
- 7 W. Theilacker, H.-J. Bluhm, W. Heitmann, H. Kalenda und H.-J. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.*, 673 (1964) 96.
- 8 W. Theilacker und H. Mohl, *Liebigs Ann. Chem.*, 563 (1949) 99.
- 9 G. Wittig, H. Tenhaeff, W. Schoch und G. Koenig, *Liebigs Ann. Chem.*, 572 (1951) 1.
- 10 J.D. White und M.E. Mann, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 10 (1969) 113.
- 11 R. Bonnett und St.A. North, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 29 (1981) 341.
- 12 R.C. Fuson, W.D. Emmons und R. Tull, *J. Org. Chem.*, 16 (1951) 648.
- 13 B. Singh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3893.
- 14 R.A. Shaw und E.T. Mukmenev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 208 (1973) 379.
- 15 V.B. Milevskaya, G.I. Matyushecheva, V.P. Kukhar und L.M. Yagupolskii, *Zh. Org. Khim.*, 11 (1975) 2449.
- 16 M.K. Eberle, L. Brzechffa und W.J. Houlihan, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 894.
- 17 R.J.P. Corriu, V. Huynh, J.J.E. Moreau und M. Pataud-Sat, *Tetrahedron Lett. (London)*, (1982) 3257.
- 18 V.P. Kozyukov, V.P. Kozyukov und V.F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, 53 (1983) 2091.
- 19 K. Itoh, M. Fukui und Y. Ishii, *Tetrahedron Lett. (London)*, (1968) 3867.
- 20 V.P. Kozyukov, V.P. Kozyukov, G.I. Orlov und V.F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.*, 54 (1984) 230.
- 21 L. Birkofer und H. Dickopp, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3579.
- 22 J.P. Gasparini, R. Gassend, J.C. Maire und J. Elquero, *J. Organomet. Chem.*, 208 (1981) 309.
- 23 J.-P. Anselme, W. Fischer und N. Koga, *Tetrahedron (London)*, 25 (1969) 89.
- 24 B. Samuel und K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1968) 1081.
- 25 B. Samuel und K. Wade, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1742.
- 26 H. Frey, A. Mehlhorn und K. Rühlmann, *Tetrahedron (London)*, in Vorbereitung.
- 27 U. Wannagat und H. Niederprüm, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
- 28 L.J. Andrews und W.W. Kaeding, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 1007.