

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 azaallen-ium cations $\text{Ph}_2\text{C} \overset{+}{\text{N}} \text{CPh}_2$ 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.

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
Versuche im Einschlussrohr								
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
Versuch ohne Einschlussrohr								
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 $\text{Ph}_2\text{C=O}/(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}/\text{Me}_3\text{SiCl}$. ^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 $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ 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).

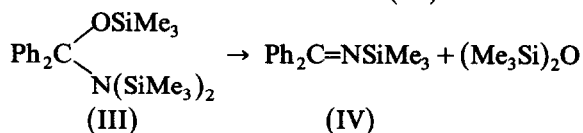
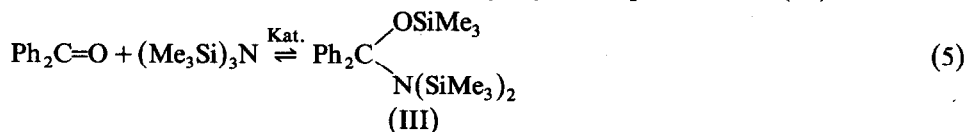


TABELLE 2

UMSETZUNG VON BENZOPHENON MIT BIS(TRIMETHYLSILYL)AMIN

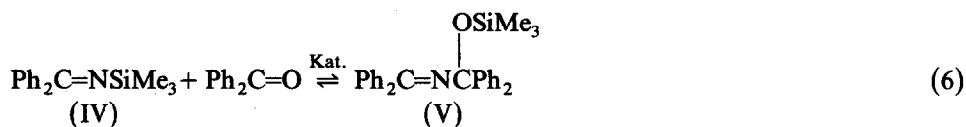
Ver- such	Molverhältnis Ph ₂ C=O/(Me ₃ Si) ₂ NH	Temp. (°C)	Zeit (h)	Kat.	Umsatz ^a (%)	Ausbeute (%) ^b	
						I	IV
<i>Versuche im Einschlussrohr</i>							
1	2/3	260	8	ZnCl ₂	57	43	^c
2	2/3	260	8	AlCl ₃	62	49	1
3	3/2/2 ^d	260	8	AlCl ₃	70	58	–
<i>Versuche ohne Einschlussrohr</i>							
4	1/1	220	2	AlCl ₃ ^e	50	60	–
5	1/1 ^f	220	1	ZnCl ₂	50	50	–
6	1/1 ^g	220	1	AlCl ₃	50	50	–

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

^d $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}/\text{Me}_3\text{SiCl}$. ^e Äquimolare Menge. ^f + halbmolare Menge P_2O_5 . ^g + halbmolare Menge POCl_3 .

Umsetzungen dieses Typs wurden bereits mehrfach beschrieben [6,17]. Das bei der Umsetzung mit Tris(trimethylsilyl)amin entstehende IV konnte, vor allem bei Reaktionen, die unter milderer Bedingungen durchgeführt wurden, nachgewiesen werden (Tab. 1, Versuch 3, 10 und 11). Weiterhin spricht für diese Annahme, dass aus IV, Benzophenon und ZnCl_2 bei Temperaturen über 220°C I in vergleichsweise guten Ausbeuten erhalten werden konnte (Tab. 3, Versuch 1 und 2).

Wir nehmen an, dass im nächsten Reaktionsschritt aus IV und einem weiteren Molekül Benzophenon ein Addukt (V) gebildet wird.



Die Addition von Si-N-Verbindungen an Formaldehyd und an Aldehyde oder Ketone mit *-I*-Substituenten ist seit langem bekannt [18–22]. Im Falle des Benzophenons wurde die Bildung derartiger Addukte jedoch bisher nicht beschrieben. Auch uns gelang ein Nachweis von III oder V nicht. Weder IR- noch ¹³C-NMR-Spektren gaben Anhaltspunkte für das Auftreten dieser Verbindungen. Dafür konn-

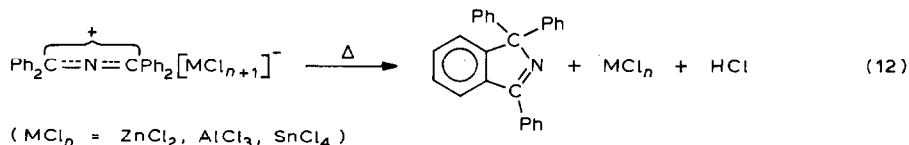
TABELLE 3

DARSTELLUNG VON 1,1,3-TRIPHENYL-1*H*-ISOINDOL AUS BENZOPHENONDERIVATEN

Edukte	Molver- hältnis	Temp. (°C)	Zeit (h)	Kat.	Umsatz	Ausbeute ^a an I (%)
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3, \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$	1/1	220	2	ZnCl_2	36	6
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3, \text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ +	1/1	260 ^b	8	ZnCl_2	94	42
$\text{Ph}_2\text{C} \sim \text{N} \sim \text{CPh}_2 [\text{ZnCl}_3]^-$ ^c		220	0.2	ZnCl_2	78	46

^a Bezogen auf umgesetzte Edukte. ^b Im Einschlussrohr. ^c Aus $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ und Cl_2CPh_2 [26].

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 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und Me_3SiCl bestand und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ enthalten konnte, und einen kristallinen Bodenkörper, in dem mit Hilfe der Gaschromatographie und der HPLC $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ 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}

R

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.