

Beiträge zur Chemie der Silicium–Stickstoffverbindungen

CLXIV *. 1-Silaisoindolinone: Strukturanaloga des Saccharins, und verwandte Verbindungen **

Ulrich Wannagat* und Rolf Schrader

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Hagenring 30 (Postfach 3329 TU), D-3300 Braunschweig (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 29. Juli 1987)

Abstract

2-(Chlorodimethylsilyl)benzoyl chloride, prepared in high yield from 2-(4-methoxyphenyldimethylsilyl)benzoic acid and thionyl chloride or phosphorus pentachloride, was investigated in its reactions with amines and alcohols. 1,1-Dimethyl-1-sila-isoindolin-3-one (from the reaction with ammonia) is a structural analogue of saccharin but, just as its lithium or sodium salt, it has no sweet taste at all. The previously unknown ring system of 1-silaisoindoline was also obtained in the reactions with primary amines and *N,N*-dimethylhydrazine. The novel ring systems of 3-silaisoindolenine and 1-sila-1,3-dihydro-isobenzofuran resulted from the reaction with sodium bis(trimethylsilyl)amide and ethanol/water respectively.

Zusammenfassung

2-(Chlordimethylsilyl)benzoylchlorid, das sich in hoher Ausbeute aus 2-(4-Methoxyphenyldimethylsilyl)benzoesäure und Thionylchlorid oder Phosphorpen-tachlorid gewinnen lässt, wurde in seinen Reaktionen mit Aminen und Alkoholen untersucht. 1,1-Dimethyl-1-silaisoindolin-3-on (aus der Reaktion mit Ammoniak) ist ein Strukturanalogon des Saccharins, besitzt aber wie sein Li- oder Na-Salz keinerlei süßen Geschmack. Das zuvor unbekannte Ringsystem des 1-Silaisoindolins entsprang ebenso der Reaktion mit primären Aminen und *N,N*-Dimethylhydrazin, während sich die neuen Ringsysteme des 3-Silaisoindolenins und des 1-Sila-1,3-di-

* CLXIII. Mitteilung siehe Ref. 1a.

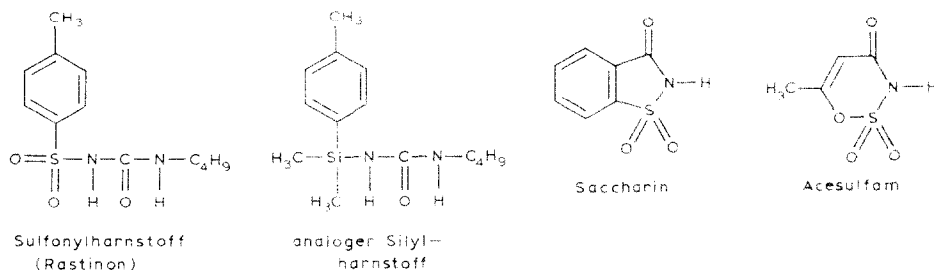
** Dedicated to Professor Colin Eaborn in recognition of his important contributions to organosilicon chemistry.

hydro-isobenzofurans aus den Reaktionen mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid bzw. mit Ethanol/Wasser ergaben.

Einführung

Nachdem es gelungen war, eine ganze Reihe silasubstituierter Duftstoffe mit verändertem Duftspektrum ("Sila-Riechstoffe") darzustellen [1b,2], schien die Fragestellung von Interesse, ob Organosiliciumverbindungen auch auf Geschmackssensoren ansprechen. Da saure und bittere Geschmacksempfindungen bei vielen Chemikalien gegeben sind, richtete sich unser Augenmerk in erster Linie auf die Synthese von "Sila-Süsstoffen". Es zeigte sich rasch, dass von den wenigen bekannten süßschmeckenden Verbindungen keine für die Silasubstitution eines C-Atoms geeignet war; auch gibt es bis heute keine allgemein gültigen Struktur-Wirkungs-Beziehungen, auf die man eine gezielte Suche nach einem Süsstoff gründen kann [3,4].

Einige Süsstoffe wie Saccharin oder Acesulfam enthalten jedoch SO_2 -Gruppen. SO_2 - und $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen besitzen annähernd gleiche elektronische Raumerfüllung, sind chemisch weitgehend inert und gleichen sich auch in der Acidisierung des Protons einer benachbarten NH-Einheit. Wir hatten bereits früher darauf hinweisen können, dass Silylharnstoffe Sulfonylharnstoffen (wie Rastinon/Tolbutamid) in der blutzuckersenkenden Wirkung ähnlich sind [5], wenngleich sie nicht deren Wirkungsgrad erreichen. So war die Synthese solcher Organosiliciumverbindungen naheliegend, die sich von Saccharin oder Acesulfam durch den Ersatz einer Sulfuryl- durch eine Dimethylsilylgruppe ableiten.



Zur Synthese des 2-(Chlordimethylsilyl)benzoylchlorids

Die Darstellung eines Saccharin-analogen Moleküls **8** mit einer $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - statt einer O_2S -Gruppe sollte am leichtesten von dem bisher unbekannten 2-(Chlordimethylsilyl)benzoylchlorid (**5**) aus möglich sein. Dessen Darstellung erwies sich schwieriger als zuerst angenommen (Schema 1).

So liess sich 2-Brom-1-chlorbenzol nach Grignardierung des Br leicht mit Chlordimethyl(dimethylamino)silan zu 1-Chlor-2-(dimethyl-dimethylaminosilyl)benzol (**1**) umsetzen, wobei "in situ"-Reaktion der beiden Ausgangskomponenten in Gegenwart von Mg [6] deutlich höhere Ausbeuten ergab als stufenweiser Ablauf unter Vorschaltung des 2-Chlorphenylmagnesiumbromids. Dieses zersetzt sich offensichtlich teilweise unter MgBrCl -Eliminierung und Arinbildung. Verwendung von n-Butyllithium (bei -100°C) anstelle von Mg [7] führte selbst bei kleinen Ansätzen (0.04 mol) überhaupt nicht mehr zu **1**.

1 sollte nach Metallierung an Cl mit CO₂ in die entsprechende Benzoesäure und diese in einem Schritt mit Phosphorpentachlorid unter Substituententausch gemäss $\text{PCl}_5/\text{COH} \rightarrow \text{POH}/\text{CCl}$ und $\text{PCl}_5/\text{SiNMe}_2 \rightarrow \text{PNMe}_2/\text{SiCl}$ in **5** übergeführt werden. **1** liess sich jedoch weder mit Mg noch mit n-Butyllithium unter verschiedenartigsten Bedingungen metallieren, wie Testversuche mit zugesetztem Methyljodid bestätigten (keine Bildung eines Tolylderivates).

Auch ein weiterer Plan, 2-(2-Dimethylsilylphenyl)-1,3-dioxolan (**6**) durch HCl-Spaltung in den entsprechenden 2-Dimethylsilylbenzaldehyd und diesen mit t-Butylhypochlorit direkt in **5** zu überführen ($\text{ROCl}/\text{CH} \rightarrow \text{ROH}/\text{CCl}$ und $\text{ROCl}/\text{SiH} \rightarrow \text{ROH}/\text{SiCl}$), scheiterte: das an Si gebundene H reagierte bereits bei der HCl-Spaltung unter Bildung des Disiloxans **7** weiter.

Schliesslich führten Erkenntnisse zum Ziel, nach denen substituierte Phenylgruppen an Si durch HCl abgespalten werden können, wobei Methoxygruppen in *p*-Stellung diese Spaltung aktivieren, Carboxygruppen in *o*-Stellung aber verzögern [8]. So wird 2-Dimethyl(4-methoxyphenyl)silyl-benzoesäure (**4**) durch PCl₅ in Benzol mit 33% Ausbeute, durch SO₂Cl₂ (gleichzeitig als Lösungsmittel) sogar quantitativ in 2-Chlordimethylsilyl-benzoylchlorid (**5**) übergeführt, wobei der bei der Chloridierung der Carboxylgruppe gebildete Chlorwasserstoff die Abspaltung des Anisols C₆H₅OCH₃ bewirkt.

Ein erster Versuch zur Darstellung der Vorstufe **4** liess sich nicht realisieren, da sich das durch Umsetzung von Chlordimethyl(4-methoxyphenyl)silan (**2**) mit 2-Tolylmagnesiumchlorid erhaltene Dimethyl(4-methoxyphenyl)(2-tolyl)silan (**3**) nicht analog dem Dimethylphenyl(2-tolyl)silan [9] mit *N*-Bromsuccinimid in das entsprechende Benzaldehyd und anschliessend über den Aldehyd in die Säure überführen liess. Zum Ziele führte die Umsetzung von **2** mit Lithium-2-lithiobenzoat, doch muss man hierbei **2** im Verhältnis 2/1 einsetzen, da beide Lithiumatome mit der ClSi-Gruppe reagieren, und den primär entstehenden Dimethyl(4-methoxyphenyl)sylester der 2-Dimethyl(4-methoxyphenyl)silyl-benzoesäure hydrolytisch spalten.

Reaktionen des 2-(Chlordimethylsilyl)benzoylchlorids

Sie wurden in Hinblick auf die Funktionalität der beiden Chloratome gegenüber Aminen (weitgehend) und Alkoholen (eingeschränkt) untersucht (Schema 2).

So reagiert **5** in grösseren Menge an Petrolether als Lösungsmittel (etwa 100facher Überschuss; Verdünnungsprinzip zur Bevorzugung des Ringschlusses) und in Gegenwart von Triethylamin als HCl-Fänger glatt (ca. 50% Ausbeute) mit eingeleitetem Ammoniak zu 1,1-Dimethyl-1-sila-isoindolin-3-on (**8**) als Analogon des Saccharins. Ohne Et₃N findet keine Reaktion statt, bei höheren Konzentrationen an **5** sinkt die Ausbeute an **8** stark ab. Die farblosen, nadeligen Kristalle von **8** schmelzen mit 198°C nicht allzuweit von denen des Saccharins (229°C), lösen sich jedoch nicht wie jene in Wasser, verd. Natronlauge oder gesätt. NaHCO₃-Lösung und gut nur in polaren organischen Solventien. Der wesentlich schwächere saure Charakter von **8** spiegelt sich auch in dem um einige ppm zu tieferem Feld verschobenen NH-Protonenresonanzsignal. Erst mit stärkeren Basen wie NaNH₂ oder n-Butyllithium in nichtwässrigen Lösungsmitteln liessen sich auch die Alkalisalze **9** und **10** darstellen. Da auch sie – im Gegensatz zu denen des Saccharins – und wie schon **8** selbst keinerlei Hinweise auf einen süssen Geschmack zeigten,

(Fortsetzung s.S. 100)



Schema 1. Versuche zur Darstellung eines 2-(Chlordimethylsilyl)benzoylchlorids (5).

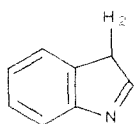


wurde von einer eingehenden analytischen Charakterisierung Abstand genommen. Sie lösen sich gut in polaren und unpolaren organischen Solventien, lassen sich aber aus diesen nicht umkristallisieren oder reagieren spontan im Falle protischer und chlorierter Medien. In Wasser löste sich **9** schlechter als **10**, dabei steigt unter Hydrolyse der pH-Wert auf 13–14, was ebenfalls auf **8** als nur schwache Säure hinweist. Das Lithiumsalz **9** schmolz bei ca. 225 °C unter Zersetzung und liess sich durch Sublimation nicht reinigen.

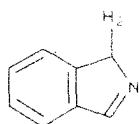
Primäre Amine wie Methylamin, t-Butylamin oder Anilin reagieren mit **5** unter ähnlichen Voraussetzungen wie bei NH_3 , – doch wirkte CH_3NH_2 gleichzeitig als HCl-Fänger, und $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ wurden in etherischer Lösung zugetropft –, zu den in Position 2 *organylsubstituierten 1-Silaisoindolinonen (11, 12 und 13)*. Bei **12** und **13** waren die Ausbeuten auf 20–30% abgesunken. 1,1-Dimethylhydrazin verhält sich **5** gegenüber wie ein primäres Amin: in guter Ausbeute entstand hierbei unter Fünfringschluss das Dimethylaminoderivat **14**. 1,2-Dimethylhydrazin, aus dessen Reaktion mit **5** ein Sechsringderivat **15** erwartet werden konnte, ergab nur ein nicht identifizierbares Reaktionsgemisch.

Auch Dimethylamin setzte sich glatt mit **5** um. Schon bei Raumtemperatur bildete sich dabei das 2-Dimethyl(dimethylamino)silyl-N,N-dimethylbenzamid (**16**). Die Ausbeute war bei dieser Temperatur allerdings mässig (25%). Variationen zu ihrer Verbesserung wurden nicht mehr durchgeführt. Wasser überführte **16** leicht in das entsprechende Disiloxan **17**, das **7** strukturell ähnlich ist.

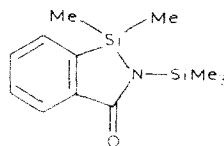
Natrium-bis(trimethylsilyl)amid ergibt mit **5** nicht die erwartete, zu **16** analoge zweifach bis(trimethylsilyl)aminosubstituierte Verbindung **18**; in guter Ausbeute konnte hierbei nur **19** isoliert werden. Das dabei als weiteres Reaktionsprodukt vermutete Tris(trimethylsilyl)amin liess sich nicht auffinden. **19** bildet sich in noch besserer Ausbeute aus **8** über **9** mit Chlortrimethylsilan. **19** wäre als N-Trimethylsilylderivat von **8**, mit $\text{R} = \text{SiMe}_3$ statt CH_3 wie in **11** oder CMe_3 wie in **12**, anzusehen (= a). Eine Reihe von Gründen spricht jedoch für die vorgeschlagene Formulierung eines 1-Trimethylsiloxy-3-silaisoindolenins (= b).



Indolenin

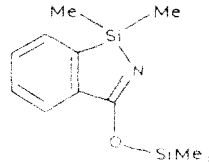


Isoindolenin

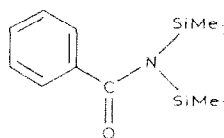


(a)

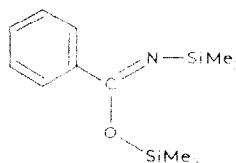
19



(b)



(c)



(d)

So hatten wir schon früh [10] bei zweifach silylsubstituiertem Benzamid Trimethylsilylgruppenwanderung $c \rightarrow d$, das alleinige Vorliegen von **d** bei tiefen Temperaturen und raschen Austausch der Silylgruppen bei Raumtemperatur nachweisen können. Nun ist **19** diesem System des Benzamids nahe verwandt. So wäre eine Trimethylsilylgruppenwanderung $a \rightarrow b/b \rightarrow a$ in Lösung auch bei **19** zu diskutieren, zumal im ^{13}C -NMR-Spektrum (250 MHz) Signalverdopplung im aromatischen Bereich auftritt. Protonenresonanzmessungen (60 MHz) zeigten jedoch keine Veränderungen im SiMe-Signalebereich mit wechselnden Temperaturen an. Auch sind die **a** analogen Derivate **11–14** alle fest und gut sublimierbar bei Schmelzpunkten (z.T.) weit oberhalb 100°C ; **19** dagegen siedet als Flüssigkeit unverändert bei $94^\circ\text{C}/1\text{ mbar}$. Alle diese Anzeichen sprechen für das Vorliegen der Form **b** in **19**.

Mit Methanol und Ethanol reagiert **5** in Ether und in Gegenwart von Triethylamin unter Substitution beider Cl-Atome zu den entsprechenden Dialkoxyderivaten **20** und **21**. Während das Methoxyderivat auch bei Aufarbeitung in wässriger Phase unverändert in hoher Ausbeute anfällt, wandelt sich das Ethoxyderivat dabei durch Hydrolyse und Kondensation unter Ringschluss in das *1,1-Dimethyl-1-sila-1,3-dihydro-isobenzofuran-3-on* (**22**) um, das sich trotz des so verschiedenen Namens von dem Saccharin-Analogen **8** nur durch den Austausch eines NH durch O unterscheidet. Erstaunlicherweise führte direkte Hydrolyse von **5** in Gegenwart von Triethylamin nicht zu **22**, sei es durch langsame Zugabe der stöchiometrischen, in THF gelösten Menge an H_2O zu einer etherischen Lösung von **5**, sei es durch zweitägiges Rühren einer 0.001-molaren etherischen Lösung von **5** an offener Atmosphäre.

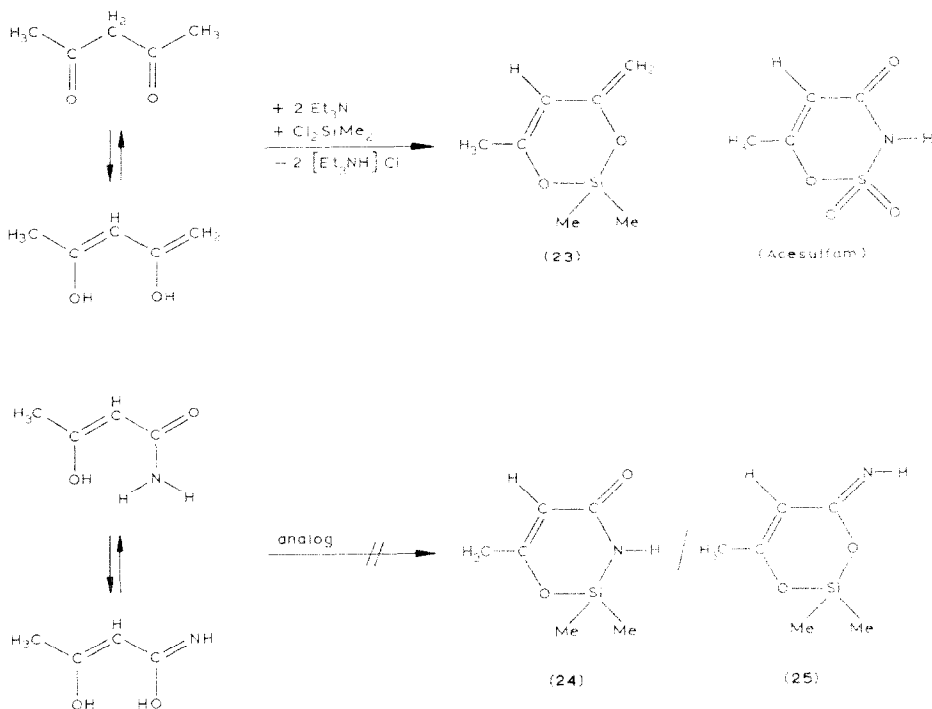
Versuche zur Darstellung eines Siliciumanalogons des Acesulfams

Dimethyl-bis(pentafluorphenyl)silan setzt sich mit Acetylaceton unter Phasentransferkatalyse zu 1,1,3-Trimethyl-5-methylen-2,6-dioxa-1-silacyclohex-3-en (**23**) um [11]. Wir fanden nun, dass sich **23** auch aus Acetylaceton und Dichlordimethylsilan in Gegenwart von Triethylamin, wenn auch nicht in guter Ausbeute, bildet. Übertragung dieses Prinzips auf Acetylacetamid hätte das Acesulfam-Analogon **24** oder zumindestens das dazu isomere **25** erwarten lassen. Aber weder auf diesem Wege noch nach vorhergehender zweifacher Umsetzung des Acetylacetamids mit Butyllithium zu $\text{CH}_3(\text{C}(\text{OLi})=\text{CHCONHLi})$ liessen sich **24** oder **25** gewinnen.

Experimenteller Teil [12]

(2-Chlorphenyl)dimethyl(dimethylamino)silan (**1**)

(a) Man tropft unter Rühren zügig 7.66 g (0.04 mol) 2-Bromchlorbenzol in 30 ml Ether zu 1.2 g (0.05 mol) Mg-Spänen, wobei man die Reaktion unter leichtem Erwärmen startet, danach aber so kühlt, dass der Ether gerade nicht siedet, rührt 15 min bei 30°C , 15 min unter Erhitzen zum Rückflusssieden weiter und verdünnt mit 20 ml Ether. Dazu tropft man unter Rühren und Eiskühlung 5.5 g (0.04 mol) Chlordimethyl(dimethylamino)silan [13], in 10 ml Ether gelöst, rührt 1 h unter Rückflusssieden, versetzt mit 5 ml THF und 20 ml Petrolether ($50/70^\circ\text{C}$), filtriert über eine Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat, wäscht zweimal mit je 10 ml Petrolether nach, entfernt aus den vereinigten organischen Phasen das Lösungsmit-



tel i. Vak. und destilliert abschliessend fraktionierend über eine Vigreuxkolonne. Es fallen 2.63 g (31%) **1** an.

(b) Man tropft unter Rühren rasch 17.0 g (0.089 mol) 2-Bromchlorbenzol, in 15 ml THF gelöst, zu 17.0 g (0.124 mol) Chlordimethyl(dimethylamino)silan und 2.4 g (0.1 mol) Mg-Spänen in 30 ml Ether, wobei man die Reaktion mit etwas 1,2-Dibromethan startet, rührt 75 min unter Rückflussieden, 12 h bei 20 °C weiter und arbeitet den Ansatz wie unter (a) durch Filtrieren, Waschen und Destillieren auf. Nach einer weiteren Destillation liegen 9.2 g (49%) reines **1** vor.

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 55 °C/0.02 mbar, d_4^{20} 1.0561, n_D^{20} 1.5199. MR_1^* : ber.: 62.98; gef.: 61.53. MR_E : ber.: 324.1; gef.: 324.9. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.43 (s, 6H, SiCH_3), 2.56 (s, 6H, NCH_3), 7.0–7.5 (m, 4H, C_{ar}H). MS (m/z , %): 213/215 (73/41) [M^+], 198/200 (77/47) [$M - \text{CH}_3$], 183/185 (27/11) [$M - 2 \text{ CH}_3$], 169/171 (42/20) [$M - \text{NMe}_2$], 155/157 (100/68) [$M - \text{SiMe}_2$].

Gef.: C, 55.1; H, 7.4; Cl, 17.4; N, 6.4; Si, 12.9. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ClNSi}$ (213.78) ber.: C, 56.18; H, 7.54; Cl, 16.58; N, 6.55; Si 13.14%.

Dimethyl(4-methoxyphenyl)(2-tolyl)silan (**3**)

Zu einer aus 10.0 g (0.079 mol) 2-Chlortoluol und 2.2 g (0.09 mol) Mg-Spänen in 20 ml THF bereiteten Grignardlösung tropft man bei 20 °C unter Rühren 17.0 g (0.079 mol) Chlordimethyl(4-methoxyphenyl)silan (**2**), in 20 ml Ether gelöst, hinzu.

* MR_1 = Molrefraktion nach Lorentz-Lorenz, MR_E = Molrefraktion nach Eisenlohr.

rührt 10 h unter Rückflusssieden, 12 h bei 20 °C weiter und arbeitet wie unter **1**(a) durch Filtrieren, Waschen und Destillieren auf. 13.65 g (67%) **3**.

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 119 °C/0.01 mbar, d_4^{20} 1.0821, n_D^{20} 1.5687. MR_L : ber.: 81.67; gef.: 81.68. MR_E : ber.: 405.1; gef.: 402.3. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.55 (s, 6H, $SiCH_3$), 2.25 (s, 3H, CCH_3), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 6.72–7.5 (m, 8H, $C_{ar}H$). MS (m/z , %): u.a. 256 (24) [M^+], 241 (100) [$M - CH_3$], 165 (51) [$M - C_6H_4CH_3$].

$C_{16}H_{20}OSi$ (256.42). Ber./Gef. C, 74.95/75.0, H, 7.68/7.9%.

2-(Dimethyl-4-methoxyphenyl-silyl)benzoesäure (**4**)

Man tropft bei –75 °C unter intensivem Rühren 266 ml einer 15%igen n-Butyllithiumlösung in n-Hexan zu einer Suspension von 41.4 g (0.21 mol) 2-Brombenzoesäure in 230 ml Ether, rührt bei –75 °C 30 min weiter, tropft dazu unter Beibehaltung der Temperatur 92.3 g (0.43 mol) Chlordimethyl(4-methoxyphenyl)silan, in 120 ml Ether gelöst, lässt innerhalb 12 h auf 20 °C kommen und rührt noch 3 h weiter. Danach hydrolysiert man mit 230 ml Eiswasser, trennt die Phasen, wäscht die organische mit 5%iger NaOH erschöpfend aus, säuert die vereinigten wässrigen Phasen mit conc. Salzsäure an, extrahiert fünfmal mit 100 ml Ether, trocknet den Auszug mit Natriumsulfat, entfernt den Ether im Rotationsverdampfer und reinigt durch Extraktion mit Petrolether. Es verbleiben 31.3 g (52%) **4**.

Nadelförmige, farblose Kristalle vom Schmp. 141 °C (aus Ethanol/Wasser 1/1).

1H -NMR ($CDCl_3$; 250 MHz): δ 0.60 (s, 6H, $SiCH_3$), 3.77 (s, 3H, OCH_3), 6.88 und 7.44 (AA'BB'-Aufspaltung mit 3 $J_{(AB)} = 3 J_{(A'B')} = 8.1$ Hz) sowie 7.47–8.14 (m, $\Sigma 8H$, $C_{ar}H$), 11.5 (s breit, 1H, COOH). IR (Nujol): ~ 3000 cm^{-1} $\nu(OH)$, 1680 $\nu(C=O)$. MS (m/z , %): 271 (100) [$M - CH_3$], 256* * (31) [271 – CH_3], 179 (56) [$M - C_6H_4OCH_3$], 178 (58) [179 – H] (entspricht **22**), 164 (51) [179 – CH_3], 163 (79) [178 – CH_3].

$C_{16}H_{18}O_3Si$ (286.41). Ber./Gef. C, 67.10/67.7; H, 6.33/6.4; Si, 9.81/10.4%.

2-(Chlordimethylsilyl)benzoylchlorid (**5**)

(a) Man tropft unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 5.2 g (0.018 mol) **4** in 25 ml Benzol zu einer Suspension von 3.8 g (0.019 mol) PCl_5 in 20 ml Benzol, rührt 1 h bei 0 °C weiter, entfernt die leichtflüchtigen Bestandteile i.Vak., destilliert fraktionierend über eine Vigreuxkolonne und erhält so 1.3 g (33%) **5**.

(b) Man erhitzt 21.0 g (0.073 mol) **4** in 100 ml $SOCl_2$ unter Rückflusssieden bis zum Ende der HCl-Entwicklung (ca. 3 h), destilliert dann überschüssiges $SOCl_2$ bei 760 Torr ab und anschliessend den Rückstand fraktionierend über eine Vigreuxkolonne, um so 16.34 g (96%) **5** zu gewinnen.

Leicht gelbe, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit; Sdp. 75 °C/0.5 mbar, d_4^{20} 1.2178, n_D^{20} 1.5509. MR_L ber.: 59.55; gef.: 61.0. MR_E ber.: 356.4; Gef.: 361.6. 1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ 0.71 (s, 6H, $SiCH_3$), 7.64–8.37 (m, 4H, $C_{ar}H$). MS (m/z , %): 217/219/221 (86/75/39) $2Cl$ [$M - CH_3$], 197/199 (71/52) [$M - Cl$], 91 (100) [$C_7H_7^+$], 65* * (74) [91 – C_2H_2], 178 (= **22**) aus Verunreinigung durch Hydrolyse.

$C_9H_{10}Cl_2OSi$ (233.17) Ber./Gef.: C, 46.36/47.9; H, 4.32/4.4; Cl, 30.14/28.1% (ungenau infolge Hydrolyse bei Bestimmung).

* ★ = Belegt durch Übergangion.

2-(2-Dimethylsilylphenyl)-1,3-dioxolan (6)

Man tropft unter Rühren eine Lösung von 22.77 g (0.1 mol) 2-(2-Bromphenyl)-1,3-dioxolan [14] in 20 ml THF so zu 2.45 g (0.1 mol) Mg-Spänen in 5 ml THF, dass stetiges Rückflusssieden erhalten bleibt, rührt 1 h unter Rückflusssieden weiter, tropft dann unter Eiskühlung 9.4 g (0.1 mol) Chlordimethylsilan in 20 ml Ether hinzu, rührt 12 h bei 20 °C und 1 h unter Rückflusssieden, filtriert nach Abkühlen über eine Schicht Natriumsulfat, wäscht mit 10 ml Ether nach, entfernt die Lösungsmittel i.Vak., nimmt den Rückstand in 20 ml Petrolether auf und reinigt nun wie unter 1(a) durch Filtrieren und Destillation. 9.8 g (47%) **6**.

Farblose Flüssigkeit; Sdp. 80 °C/0.2 mbar, d_4^{20} 1.0827, n_D^{20} 1.5422. MR_L ber.: 61.28; gef.: 60.65. MR_E ber.: 321.6; gef.: 318.6. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.35 (d, 6H, $SiCH_3$; J 4 Hz), 3.80 (s breit, 4H, OCH_2), 4.50 (sept bei 5 zu beobachtenden Signalen, 1H, SiH ; J 4 Hz), 5.82 (s, 1H, $OCHO$), 7.05–7.55 (m, 4H, $C_{ar}H$). IR: 2115 cm^{-1} $\nu(SiH)$. MS (m/z , %): 207 (14) [$M - H$], 193 (7) [$M - CH_3$], 163* (100) [$207 - OC_2H_4$], 149 (89) [$207 - SiC_2H_6$], 105 (48) [$163 - SiC_2H_6$].

$C_{11}H_{16}O_2Si$ (208.33) Ber./Gef. C, 63.42/63.4; H, 7.74/7.6%.

1,3-Bis(2-formylphenyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (7)

Man rührt ein Gemisch aus 7.6 g (0.037 mol) **6**, 100 ml Ether und 4 ml conc. Salzsäure 2.5 h bei 20 °C, trennt die organische Phase ab, vertreibt die leichtflüchtigen Bestandteile i.Vak., nimmt den Rückstand in 20 ml Wasser auf, schüttelt mit 50 ml Petrolether aus, trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat, dampft den Petrolether i.Vak. ab und destilliert den öligen Rückstand im Feinvakuum über eine Vigreuxkolonne. Das dabei mit 3.64 g (29%) als zähes Öl anfallende **7** kristallisiert im Kühlschrank durch. Farblose Kristalle, Schmp. 34 °C, Sdp. 141 °C/0.01 mbar. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.46 (s, 12H, $SiCH_3$), 6.95–8.0 (m, 8H, $C_{ar}H$), 9.88 (s, 2H, CHO). IR (Nujol): 1045 cm^{-1} $\nu_{as}(SiOSi)$, 1700 $\nu(C=O)$. MS (m/z , %): 327 (34) [$M - CH_3$], 163 (93) [$CHOC_6H_4SiC_2H_6$], 149 (100) [$163 - CH_3$].

$C_{18}H_{22}O_3Si_2$ (342.54). Ber./Gef.: C, 63.12/62.5; H, 6.47/6.5; Si, 16.40/16.6%.

1,1-Dimethyl-1-sila-isoindolin-3-on (8)

Man leitet durch eine Lösung von 15.0 g (0.064 mol) **5** und 50 ml Triethylamin in 1500 ml Petrolether bei –20 °C und unter Rühren bis zur Sättigung Ammoniak, erwärmt auf 20 °C, zieht überschüssiges NH_3 i.Vak. ab, filtriert, wäscht mehrfach mit ca. 10 ml Ether und destilliert aus den vereinigten organischen Phasen die Lösungsmittel i.Vak. ab. Der feste Rückstand ergibt bei der Sublimation (80 °C/0.07 mbar) 5.8 g (52%) **8** in farblosen, nadelförmigen Kristallen vom Schmp. 198 °C, die sich gut in Diethylether und Chloroform, mässig in Petrolether und gar nicht in Wasser lösen, auch nicht süß schmecken. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.50 (s, 6H, $SiCH_3$), 5.7 (s breit, 1H, NH), 7.18–8.05 (m, 4H, $C_{ar}H$). IR (Nujol): 3160 cm^{-1} $\nu(NH)$, 1670 $\nu(C=O)$. MS (m/z , %): 177 (67) [M^+], 162 (100) [$M - CH_3$], 119 (66) [$M - SiC_2H_6$], 105 (20) [$M - SiC_2H_6N$].

$C_9H_{11}NOSi$ (177.28) Ber./Gef.: C, 60.98/60.6; H, 6.25/6.3; N, 7.90/7.9%.

Lithiumsalz (9)

Durch Zutropfen bei 20 °C unter Rühren von 3.6 ml einer 15%igen Lösung von Butyllithium in n-Hexan zu 1.0 g **8** in 50 ml Petrolether, 3 h Rühren und Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile. Es verbleiben 1.0 g **9** als gelber Feststoff

vom Schmp. ca. 225 °C, der sich in Ether/THF (20/1) klar mit gelber Farbe löst. $C_9H_{10}LiNOSi$ (183.22). %Li Ber. 3.79 Gef. 3.4% (durch Titration mit H^+).

Natriumsalz (10)

Durch 72 h Rühren von 1.0 g **8** (5.6 mmol) mit 0.22 g (5.6 mmol) Natriumamid bei 20 °C in 50 ml Petrolether, wobei NH_3 gasförmig entweicht, Entfernen des Lösungsmittels i.Vak., Aufnehmen des festen Rückstands in Ether/THF (20/1), Filtrieren von geringen Mengen an unlöslichen Rückständen und Abziehen der Lösungsmittel i.Vak. Es verbleiben 1.05 g **10** als farbloser Feststoff, der bis 340 °C keinen Schmelzpunkt zeigte. $C_9H_{10}NNaOSi$ (199.26). %Na Ber. 11.54; Gef. 10.0% (durch Titration mit H^+).

1,1,2-Trimethyl-1-sila-isoindolin-3-on (11)

Darstellung analog **8**, aber ohne Triethylaminzusatz, aus 3.0 g (0.013 mol) **5** durch Einleiten von Methylamin, das gleichzeitig HCl-Fänger ist, bis zur Sättigung. Sublimation des Rohprodukts bei 75 °C/0.07 mbar ergibt 1.35 g (55%) **11** in farblosen, nadelförmigen Kristallen vom Schmp. 70 °C. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.46 (s, 6H, $SiCH_3$), 2.93 (s, 3H, NCH_3), 7.20–8.05 (m, 4H, $C_{ar}H$). MS (m/z , %): 191 (83) [M^+], 176* (100) [$M - CH_3$], 149* (74) [176 – HCN] (?), 133 (18) [$M - SiC_2H_6$], 119* (46) [$M - SiC_2H_6N$].

$C_{10}H_{13}NOSi$ (191.31) Ber./Gef.: C, 62.78/62.4; H, 6.85/6.8; N, 7.32/7.1%.

1,1-Dimethyl-2-t-butyl-1-sila-isoindolin-3-on (12)

Man tropft langsam unter Rühren 0.63 g (8.6 mmol) t-Butylamin, in 20 ml Ether gelöst, zu einer Mischung von 2.0 g (8.6 mmol) **5**, 3 ml Triethylamin und 200 ml Petrolether, lässt auf 20 °C kommen, filtriert, wäscht mehrfach mit wenig Ether nach und dampft das Leichtflüchtige der vereinigten organischen Phasen i.Vak. ab. Aus dem festen Rückstand erhält man durch Sublimation bei 95 °C/0.02 mbar 0.55 g (27%) **12** in farblosen Kristallen vom Schmp. 173 °C. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.45 (s, 6H, $SiCH_3$), 1.41 (s, 9H, CCH_3), 7.1–8.0 (m, 4H, $C_{ar}H$). MS (m/z , %): 218 (100) [$M - CH_3$], 190* (36) [218 – C_2H_4], 162* (58) [218 – C_4H_8], 161 (48) [$M - SiC_2H_6N$], 146* (49) [218 – SiC_2H_6N], 72 (47) [$SiC_2H_6N^+$], 58 (58) [$SiC_2H_6^+$].

$C_{13}H_{19}NOSi$ (233.39) Ber./Gef.: C, 66.90/66.6; H, 8.21/8.3; N, 6.00/6.0%.

1,1-Dimethyl-2-phenyl-1-sila-isoindolin-3-on (13)

Darstellung analog **12** aus 2.0 g (8.6 mmol) **5** und 0.8 g (8.6 mmol) Anilin. Sublimation des Rückstandes bei 105 °C/0.01 mbar ergibt 0.42 g (19%) **13** in farblosen Kristallen vom Schmp. 150 °C. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.53 (s, 6H, $SiCH_3$), 7.1–8.2 (m, 9H, $C_{ar}H$). MS (m/z , %): 253 (100) [M^+], 238 (99) [$M - CH_3$], 195 (45) [$M - SiC_2H_6$].

$C_{15}H_{15}NOSi$ (253.38). Ber./Gef.: C, 71.11/70.5; H, 5.97/6.0; N, 5.53/5.5%.

1,1-Dimethyl-2-dimethylamino-1-sila-isoindolin-3-on (14)

Darstellung analog **12** aus 2.0 g (8.6 mmol) **5** und 0.7 ml (9.2 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin. Durch Sublimation des Rückstandes bei 95 °C/0.1 mbar ergeben sich 0.95 g (50%) **14** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 229–230 °C. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.53 (s, 6H, $SiCH_3$), 2.95 (s, 6H, NCH_3), 7.25–8.05 (m, 4H, $C_{ar}H$). MS

(m/z , %): 220 (46) [M^+], 205 (21) [$M - \text{CH}_3$], 178* (94) [$M - \text{OCN}$] (?), 162* (100) [$M - \text{SiC}_2\text{H}_6$].

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OSi}$ (220.35). Ber./Gef.: C, 59.96/60.2; H, 7.32/7.5; N, 12.71/12.6%.

2-(Dimethyl-dimethylaminosilyl)-*N,N*-dimethylbenzamid (**16**)

Man leitet bei 0 °C Dimethylamin unter Rühren bis zur Sättigung (ca. 45 min) durch eine Lösung von 2.0 g (8.6 mmol) **5** in 50 ml Petrolether, lässt auf 20 °C kommen, filtriert, wäscht mit wenig Petrolether nach, engt die vereinigten organischen Phasen i.Vak. ein und destilliert fraktionierend im Feinvakuum über eine Vigreuxkolonne. Ausbeute 0.5 g (25%) **16**.

Farblose Flüssigkeit, Sdp. 100 °C/0.4 mbar, d_4^{20} 1.0126, n_D^{20} 1.5257. MR_L Ber.: 75.91; Gef.: 75.87%. MR_E Ber.: 381.1; Gef.: 382.1. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.34 (s, 6H, SiCH_3), 2.50 (s, 6H, SiNCH_3), 2.79 und 3.04 (2s, je 3H, CONCH_3), 6.97–7.70 (m, 4H, C_{ar}H). MS (m/z , %): 235 (73) [$M - \text{CH}_3$], 206 (100) [$M - \text{NC}_2\text{H}_6$], 192 (26) [$M - \text{SiC}_2\text{H}_6$].

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OSi}$ (250.42). Ber./Gef.: C, 62.35/62.8; H, 8.86/9.3; N, 11.19/11.1%.

1,3-Bis(2-*N,N*-dimethylbenzamido)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (**17**)

Man gibt bei 20 °C unter Rühren einen mässigen Überschuss von $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HOH}$ (5/1) zu 3.0 g (12 mmol) **16** in 10 ml Ether, rührt 2 h, trennt die Phasen, extrahiert die wässrige zweimal mit 5 ml Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat, filtriert, engt i.Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Petrolether. 1.5 g (58%) **17**. Hellgelbe, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 100 °C (aus Petrolether). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.38 (s, 12H, SiCH_3), 2.95 und 3.04 (2 breite s, je 6H, CONCH_3), 7.00–7.85 (m, 8H, C_{ar}H). MS (m/z , %): 413 (41) [$M - \text{CH}_3$], 280 (36) [413 – $\text{C}_6\text{H}_4\text{CONC}_2\text{H}_6$], 206 (100) [280 – OSiC_2H_6].

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2$ (428.80). Ber./Gef.: C, 61.62/62.2; H, 7.52/7.4; N, 6.53/6.4%.

3,3-Dimethyl-1-trimethylsiloxy-3-sila-isoindolenin (**19**)

(a) Man tropft unter Eiskühlung und Rühren 3.0 g (12.9 mmol) **5**, in 30 ml Ether gelöst, zu einer Lösung von 3.2 g (25.7 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 80 ml Ether, rührt 12 h bei 20 °C, 3 h unter Rückflussieden, filtriert, wäscht mit wenig Ether nach, engt die vereinigten organischen Phasen bei 20 °C i.Vak. ein und destilliert dann fraktionierend bei 1 mbar über eine Vigreuxkolonne. Ausbeute 1.72 g (53%) **19**.

(b) Man tropft unter Rühren bei –80 °C 3.53 ml einer 15%igen *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan zu 1.0 g (5.6 mmol) **8** in 50 ml Petrolether, rührt 30 min weiter, tropft dazu unter Beibehaltung von –80 °C langsam 1.0 g (9.3 mmol) Chlortrimethylsilan hinzu, lässt auf 20 °C kommen, filtriert und arbeitet wie unter **19(a)** auf. Ausbeute 1.1 g (79%) **19**. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 94 °C/1 mbar, n_D^{20} 1.5161. MR_E Ber.: 385.4 Gef.: 378.3. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$): δ 0.49 (s, 9H, OSiCH_3), 0.59 (s, 6H, NSiCH_3), 7.16–8.1 (m, 4H, C_{ar}H). MS (m/z , %): 234 (100) [$M - \text{CH}_3$], 176 (18) [$M - \text{SiC}_3\text{H}_9$], 73 [SiC_3H_9^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NOSi}_2$ (249.46). Ber./Gef.: C, 57.78/58.3; H, 7.68/7.9; N, 5.68/5.4% Molmasse Gef. 260 (kryoskop. in Benzol).

2-(Dimethyl-methoxysilyl)benzoesäuremethylester (**20**)

Man tropft unter Rühren und Eiskühlung 1.5 g (6.4 mmol) **5**, gelöst in 5 ml Ether, zu einer Mischung aus 1 ml absol. Methanol, 2 ml Triethylamin und 10 ml

Ether, rührt 1 h bei 20°C weiter, versetzt mit 10 ml Wasser, trennt die Phasen, extrahiert die wässrige zweimal mit 5 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen zweimal mit 10 ml Wasser und trocknet sie dann mit Natriumsulfat, filtriert, dampft das Lösungsmittel i.Vak. ab und destilliert den Rückstand im Feinvakuum über eine Vigreuxkolonne. Ausbeute 1.3 g (91%) **20**. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 76°C/0.03 mbar, d_4^{20} 1.0711, n_D^{20} 1.5120. MR_L Ber. 62.30; Gef. 62.85. MR_E Ber. 338.2; Gef. 339.2. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.46 (s, 6H, $SiCH_3$), 3.41 (s, 3H, $SiOCH_3$), 3.73 (s, 3H, $COCH_3$), 7.08–8.0 (m, 4H, $C_{ar}H$). MS (m/z , %): 209 (100) [$M - CH_3$], 193 (63) [$M - OCH_3$], 149 (62) [$193 - CO_2$], 59 (50) [$CO_2CH_3^+$].

$C_{11}H_{16}O_3Si$ (224.33) Ber./Gef. C, 58.90/58.7; H, 7.19/7.2; Si, 12.52/12.5%.

2-(Ethoxydimethylsilyl)benzoesäureethylester (**21**)

Man tropft unter Rühren und Eiskühlung 10 g (42.9 mmol) **5**, gelöst in 30 ml Ether, zu einer Mischung aus 6 ml absol. Ethanol, 15 ml Triethylamin und 80 ml Ether, erhitzt 1 h unter Rückflusssieden, filtriert kalt, wäscht mit 50 ml Ether nach, engt die vereinigten organischen Phasen i.Vak. ein und destilliert den Rückstand im Feinvakuum über eine Vigreuxkolonne. Ausbeute 5.52 g (51%) **21**. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 70°C/0.01 mbar, d_4^{20} 1.0296, n_D^{20} 1.4980. MR_L Ber. 71.59; Gef. 71.85. MR_E Ber. 379.4 Gef. 378.1. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.45 (s, 6H, $SiCH_3$), 1.28 und 1.39 (2t, 6H, CCH_3 ; J_{vic} 7 Hz), 3.74 und 4.30 (2q, 4H, OCH_2 ; J_{vic} 7 Hz), 7.11–8.05 (m, 4H, $C_{ar}H$). MS (m/z , %): 237* (100) [$M - CH_3$], 209* (95) [$237 - C_2H_4$], 207 (76) [$M - OC_2H_5$], 181* (98) [$209 - C_2H_4$], 179* (78) [$207 - C_2H_4$].

$C_{13}H_{20}O_3Si$ (252.39) Ber./Gef.: C, 61.87/62.0; H, 7.99/8.3%.

1,1-Dimethyl-1-sila-1,3-dihydro-isobenzofuran-3-on (**22**)

Man tropft unter Rühren und Eiskühlung rasch 1 ml (20 mmol) absol. Ethanol zu 2.0 g (8.6 mmol) **5**, in 10 ml Ether gelöst, rührt 1 h weiter, schüttelt mit 5 ml Wasser etwa 1 min gut durch, trennt die Phasen, ethert die wässrige zweimal mit wenig Ether aus, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser neutral, trocknet sie dann mit Natriumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i.Vak. bei 20°C. Sublimation des festen Rückstands bei 70°C/0.01 mbar ergibt 1.32 g (86%) **22** in farblosen Nadeln vom Schmp. 122°C. 1H -NMR ($DMSO-d_6$): δ 0.56 (s, 6H, $SiCH_3$), 7.28–8.15 (m, 4H, $C_{ar}H$). MS (m/z , %): 178 (65) [M^+], 163* (100) [$M - CH_3$], 119* (71) [$163 - CO_2$].

$C_9H_{10}O_2Si$ (178.26) Ber./Gef.: C, 60.64/60.9; H, 5.65/5.9%.

1,1,3-Trimethyl-5-methylen-2,6-dioxa-1-silacyclohex-3-en (**23**)

Man tropft 20 g (0.2 mol) Acetylaceton, in 100 ml Triethylamin gelöst, unter Rühren und Eiskühlung zu 25.8 g (0.2 mol) Dichlordimethylsilan in 800 ml Et_3N , rührt 2 h bei 20°C weiter, destilliert das Et_3N i.Vak. ab, nimmt den Rückstand in 500 ml Petrolether auf, filtriert über eine Schicht Natriumsulfat, wäscht mit wenig Petrolether nach, verdampft das Lösungsmittel i.Vak., destilliert den Rückstand fraktionierend über eine Vigreuxkolonne und erhält so 6.1 g (20%) **23**. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 40–41°C/16 mbar (Lit. [11] 74–76°C/76 mbar).

1H -NMR ($CDCl_3$): bis auf geringe Abweichungen der δ -Werte identisch mit [11]. MS (m/z): 156 [M^+], 141 [$M - CH_3$].

Dank

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, und der Bayer AG, Leverkusen, für Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 (a) U. Wannagat, B. Böttcher, P. Schmidt und G. Eisele, Z. Anorg. Allg. Chem., 549 (1987) 149; (b) U. Wannagat, Nachr. Chem. Tech. Labor., 32 (1984) 717.
- 2 U. Wannagat, Nova Acta Leopoldina, Neue Folge 59 Nr. 264 (1985) 355.
- 3 R. Shallenberger und T.E. Acree, Nature, 216 (1967) 480.
- 4 Handbook of Sensory Physiology IV. Chemical Senses 2/ Taste. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/NewYork 1971.
- 5 U. Wannagat, L. Gerschler, F. Meyer und H.U. Rossee, Abhandl. Braunschweig. Wiss. Gesellsch., 34 (1982) 199.
- 6 G. Wittig und L. Pohmer, Chem. Ber., 89 (1956) 1349.
- 7 H. Gilman und R.D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 2217.
- 8 V. Bazant, V. Chvalovsky und J. Rathousky, Organosilicon Compounds Vol. 1. Academic Press, New York/London 1965; siehe auch [9].
- 9 D. Wiese, U. Wannagat, U. Thewalt und T. Debaerdemaeker, Chem. Ber., 120 (1987) 873.
- 10 C. Krüger, E.G. Rochow und U. Wannagat, Chem. Ber., 96 (1963) 2138.
- 11 B.A. Gostevskii, O.A. Kruglaya, A.I. Albanov und N.S. Vyazankin, J. Organomet. Chem., 187 (1980) 157.
- 12 Einzelheiten siehe R. Schrader, Dissertation Techn. Universität Braunschweig 1983.
- 13 R. Cass und G.E. Coates, J. Chem. Soc., (1952) 2347.
- 14 M. Sulzbacher, E. Bergmann und E.R. Pariser, J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 2827.