

WALTER RIED, WOLFGANG FASTABEND¹⁾ und SÜKRAN HERSEK

Äthinierungsreaktionen, XXII²⁾

Äthinierung *N*-substituierter cyclischer Dicarbonsäureimide

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 9. April 1964)

Die Monoanlagerung von Alkaliacetyliden an *N*-substituierte Phthalimide ist abhängig von Substituenten am *N*-Phenyl- bzw. Phthalyl-Rest. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der CO-Bandenlage im IR-Spektrum und der Äthinierbarkeit der Phthalsäureimide. *N*-Phenyl-naphthalimide lassen sich ebenfalls monoäthinieren, Phthalazone und Chinazolone dagegen nicht.

W. RIED und Mitarbb. untersuchten die Äthinierungsreaktion bei 1.2- und 1.4-Diketonen, bei *o*- und *p*-Chinonen und *N*-Phenyl-phthalimiden³⁻⁶⁾. Sie wird als nucleophile Addition des Acetylen-Anions an die CO-Funktion formuliert.

In einer früheren Veröffentlichung⁶⁾ haben wir die Umsetzung von *N*-Phenyl-phthalimiden mit Lithiumacetylid beschrieben. In Weiterführung dieser Arbeit setzen wir diese Verbindungen auch mit monosubstituierten Acetylderivaten um.

Dabei stellten wir fest, daß zwischen der Äthinierbarkeit der Carbonylgruppe und der Art bzw. Stellung des jeweiligen Substituenten am *N*-Phenyl-Rest im Phthalimid ein Zusammenhang bestehen muß. Negativierende Substituenten im *N*-Phenyl-Rest unterstützen den elektrophilen Charakter des Carbonylkohlenstoffs und somit eine Monoanlagerung des Alkins. Positivierende Substituenten dagegen unterbinden die Addition der Acetylenkomponente. Bei einem Vergleich der IR-Spektren⁷⁾ kommt dieser Substituenteneinfluß sehr deutlich zum Ausdruck in der unterschiedlichen Lage der Carbonylbanden für die verschiedenen substituierten *N*-Phenyl-phthalsäureimide. Es zeigt sich dabei, daß die äthinierbaren substituierten *N*-Phenyl-phthalimide, die einen negativierenden Substituenten tragen, alle eine CO-Bande unterhalb von 1710/cm aufweisen. Für das unsubstituierte *N*-Phenyl-phthalimid selbst liegt die CO-Bande bei 1710/cm, während für positivierende Substituenten deren Lage nach kürzeren Wellen verschoben ist. Auch für den Phthalyl-Rest ist ein ähnlicher Substituenteneinfluß erkennbar. Während die 5.6-Dibrom-Verbindung (In) (negativierender Substituent) sich glatt mit Alkinaten umsetzt, findet bei der 5.6-Dinitro-Verbindung (positivierender Substituent) keine Reaktion statt.

Bei $\nu_{\text{CO}} < 1710/\text{cm}$ sind die Verbindungen äthinierbar. Es waren Umsetzungen mit Acetylen, Phenylacetylen und 3-Dimethylamino-propin-(1) möglich. Oberhalb von 1710/cm war eine Äthinierung bei Temperaturen zwischen -35° und -55° und

¹⁾ W. FASTABEND, Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1963.

²⁾ XXI. Mitteil.: W. RIED und E. SUAREZ-RIVERO, Chem. Ber. **96**, 1475 [1963].

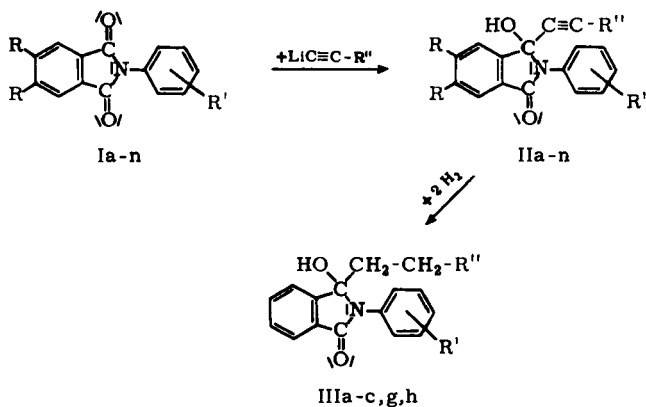
³⁾ W. RIED und H. J. SCHMIDT, Chem. Ber. **90**, 2553 [1957].

⁴⁾ W. RIED und H. LUKAS, Chem. Ber. **93**, 589 [1960].

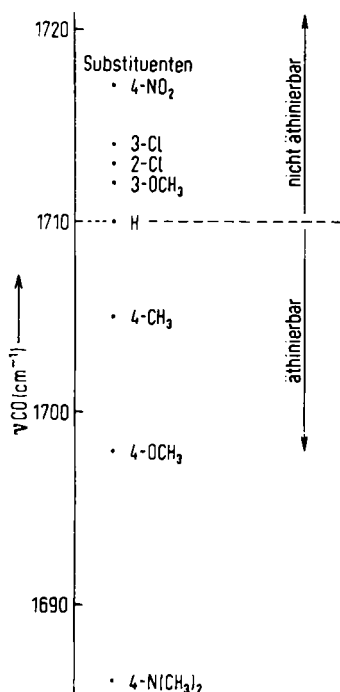
⁵⁾ W. RIED und A. URSCHEL, Chem. Ber. **91**, 2459 [1958].

⁶⁾ W. RIED und W. FASTABEND, Chem. Ber. **95**, 1562 [1962].

⁷⁾ H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, 3. Aufl., S. 281, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.



- | | |
|---|--|
| <p>a: R = H, R' = 4-CH₃, R'' = C₆H₅
 b: R = H, R' = 4-OC₂H₅, R'' = C₆H₅
 c: R = H, R' = 4-OCH₃, R'' = C₆H₅
 d: R = H, R' = 4-N(CH₃)₂, R'' = C₆H₅
 e: R = H, R' = 4-N(C₂H₅)₂, R'' = C₆H₅
 f: R = H, R' = 4-N(CH₂)₂OC₂H₅, R'' = C₆H₅
 g: R = R'' = H, R' = 4-OC₂H₅
 h: R = R'' = H, R' = 4-N(CH₃)₂</p> | <p>i: R = R'' = H, R' = 4-N(C₂H₅)₂
 k: R = H, R' = 4-CH₃,
 R'' = -CH₂-N(CH₃)₂
 l: R = H, R' = 4-OCH₃,
 R'' = -CH₂-N(CH₃)₂
 m: R = H, R' = 4-OC₂H₅,
 R'' = -CH₂-N(CH₃)₂
 n: R = Br, R' = 4-OCH₃, R'' = H</p> |
|---|--|



Lage der CO-Bande
 im IR-Spektrum von
N-Phenyl-phthalimiden
 mit verschiedenen
 Substituenten
 am *N*-Phenyl-Rest

Tab. I. Durch Äthinierung der cyclischen Säureimide Ia—n in flüssigem Ammoniak mit $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{R}'$ erhaltene Alkinole IIa—n

Verbindung	Eigen- schaften*)	Schmp. (unkorr.)	Ausb. (% d. Th.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
I-Hydroxy-1-phenyläthynyl-2-[p-tolyl]- isoindolon-(3) (IIa)	farblose Nadeln	155°	62	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (339.4)	C 81.39 80.70 H 5.05 5.98 N 4.13 4.20
I-Hydroxy-1-phenyläthynyl-2- [4-äthoxy-phenyl]-isoindolon-(3) (IIb)	farblose, verfärbte Nadeln	147—149°	48	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (369.4)	C 78.03 77.65 H 5.18 5.20 N 3.79 3.60
I-Hydroxy-1-phenyläthynyl-2- [4-methoxy-phenyl]-isoindolon-(3) (IIc)	zitronengelbe Nadeln	138°	47	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (355.4)	C 77.73 77.50 H 4.82 4.76 N 3.94 3.80
I-Hydroxy-1-phenyläthynyl-2- [4-dimethylamino-phenyl]-isoindolon-(3) (II d)	braungelbe Nadeln	221°	67	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (368.4)	C 78.24 77.90 H 5.47 5.61 N 7.60 7.60
I-Hydroxy-1-phenyläthynyl-2- [4-diäthylamino-phenyl]-isoindolon-(3) (II e)	gelbliche Nadeln	176°	52	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (396.5)	C 78.76 78.25 H 6.10 5.85 N 7.07 7.20
I-Hydroxy-1-phenyläthynyl-2- [4-(4-äthoxy-piperidino)-phenyl]- isoindolon-(3) (II f)	farblose Nadeln	159°	78	$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$ (452.5)	C 76.97 76.68 H 6.24 6.30 N 6.19 6.40

*) Aus Äthanol.

1-Hydroxy-1-äthynyl-2-[4-äthoxy-phenyl]-isoindolon-(3) (II g)	186°	55	$C_{18}H_{15}NO_3$ (293.3)	C 73.70 H 5.15 N 4.78	73.52 5.00 4.70
1-Hydroxy-1-äthynyl-2-[4-dimethylamino-phenyl]-isoindolon-(3) (II h)	164°	71	$C_{18}H_{16}N_2O_2$ (292.3)	C 73.95 H 5.52 N 9.58	73.68 5.30 9.40
1-Hydroxy-1-äthynyl-2-[4-diäthylamino-phenyl]-isoindolon-(3) (II i)	186°	68	$C_{20}H_{20}N_2O_2$ (320.4)	C 74.97 H 6.29 N 8.74	74.60 6.10 8.55
1-Hydroxy-1-[3-dimethylamino-propin-(1)-yl]-2-[p-tolyl]-isoindolon-(3) (II k)	178°	50	$C_{20}H_{20}N_2O_2$ (320.4)	C 74.97 H 6.29 N 8.74	74.50 6.20 8.80
1-Hydroxy-1-[3-dimethylamino-propin-(1)-yl]-2-[4-methoxy-phenyl]-isoindolon-(3) (II l)	170°	47	$C_{20}H_{20}N_2O_3$ (336.4)	C 71.41 H 5.99 N 8.33	71.20 6.01 8.40
1-Hydroxy-1-[3-dimethylamino-propin-(1)-yl]-2-[4-äthoxy-phenyl]-isoindolon-(3) (II m)	160°	50	$C_{21}H_{22}N_2O_3$ (350.4)	C 71.98 H 6.33 N 8.00	71.60 6.25 8.10
5,6-Dibrom-1-hydroxy-1-äthynyl-2-[4-methoxy-phenyl]-isoindolon-(3) (II n)	168°	48	$C_{17}H_{11}Br_2NO_3$ (435.2)	C 46.80 H 2.61 N 3.30	46.50 2.55 3.10

Tab. 2. Durch katalytische Hydrierung der Alkinole II erhaltene Hydrierungsprodukte III a—c, g und h

Verbindung	Eigen- schaften*)	Schmp. (unkorr.)	Ausb. (% d. Th.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
1-Hydroxy-1-[β -phenäthyl]-2-[<i>p</i> -tolyl]- isoindolon-(3) (III a)	farblose Nadeln	185°	85	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ (343.4)	C 80.40 80.10 H 6.11 6.21 N 4.01 3.92
1-Hydroxy-1-[β -phenäthyl]-2- [4-äthoxy-phenyl]-isoindolon-(3) (III b)	farblose Nadeln	162°	68	C ₂₄ H ₂₃ NO ₃ (373.4)	C 77.10 77.20 H 5.94 6.10 N 3.70 3.80
1-Hydroxy-1-[β -phenäthyl]-2- [4-methoxy-phenyl]-isoindolon-(3) (III c)	hellgelbe Nadeln	158°	60	C ₂₃ H ₂₁ NO ₃ (359.4)	C 77.50 77.30 H 5.91 6.02 N 3.94 4.05
1-Hydroxy-1-äthyl-2- [4-äthoxy-phenyl]-isoindolon-(3) (III g)	farblose Nadeln	137°	76	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ (297.3)	C 72.71 72.50 H 6.42 6.30 N 4.70 4.60
1-Hydroxy-1-äthyl-2- [4-dimethylamino-phenyl]-isoindolon-(3) (III h)	farblose Nadeln	191°	80	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (296.3)	C 73.20 73.50 H 6.70 6.61 N 9.41 9.10

*) Aus Äthanol.

Tab. 3. Alkinole Va und b, gewonnen durch Äthinierung der cyclischen Säureimide IVa und b mit LiC \equiv CH in flüssigem Ammoniak

Verbindung	Eigen- schaften*)	Schmp. (unkorr.)	Ausb. (% d. Th.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
3-Hydroxy-3-äthynyl-2- [<i>p</i> -tolyl]-naphthalimidin (Va)	bräunliche Nadeln	298°	7	C ₂₁ H ₁₅ NO ₂ (313.3)	C 80.49 80.15 H 4.83 4.75 N 4.47 4.18
3-Hydroxy-3-äthynyl-2- [4-methoxy-phenyl]-naphthalimidin (Vb)	lange, bräunliche Nadeln	279—281°	10	C ₂₁ H ₁₅ NO ₃ (329.3)	C 76.58 76.20 H 4.59 4.80 N 4.25 4.50

*) Aus Äthanol.