

Untersuchungen zur Chemie von Isoindolen und Isoindoleninen, XXXIX¹⁾**Reaktionen von 2-Alkyl-4,5,6,7-*R*ⁿ-2*H*-isoindolen (*R*ⁿ = tetramethyl, tetrachlor) mit aktivierten C=C-Dienophilen**Richard P. Kreher*, G. Sewarte-Roß²⁾ und G. Vogt²⁾Lehrstuhl für Organische Chemie II, Fachbereich Chemie, Universität Dortmund,
Postfach 500500, W-4600 Dortmund 50

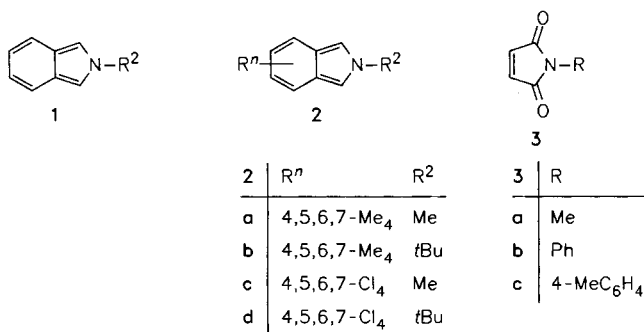
Eingegangen am 25. Juli 1991

Key Words: 2*H*-Isoindoles, 2-alkyl-, reactions with C=C dienophiles**Studies on the Chemistry of Isoindoles and Isoindolenines, XXXIX¹⁾. – Reactions of 2-Alkyl-4,5,6,7-*R*ⁿ-2*H*-isoindoles (*R*ⁿ = tetramethyl, tetrachloro) with Activated C=C Dienophiles**

Substituted 2*H*-Isoindoles **2** react with maleic imides in absolute ether. Cycloaddition in 1,3-position leads to the formation of 1:1 adducts. The ratio between *endo* isomers **4** and *exo* isomers **5** depends on the substituents and the solvents.

In the case of steric hindrance the Diels-Alder addition can be induced by Lewis acids. In the presence of oxygen-substituted 4,5,6,7-tetrachloro-2-methylisoindolin-1-ones **7** are formed as minor products.

Stabilität und Reaktivität von 2*H*-Isoindolen **1** (*R*² = H, Alkyl, Aryl) lassen sich erwartungsgemäß durch Substituenten beeinflussen. 2-Alkyl-*R*ⁿ-2*H*-isoindole **2** (*R*ⁿ = 4,5,6,7-tetramethyl, 4,5,6,7-tetrachlor) sind unter diesem Aspekt stabile Bezugs- und reaktive Modellverbindungen, um den elektronischen und sterischen Einfluß von Substituenten am fünf- und sechsgliedrigen Ring auf die Reaktivität gegenüber Dienophilen zu überprüfen^{1b)}.



Methyl-Gruppen und Chlor-Atome in 4,5,6,7-Position haben durch den induktiven Effekt eine gegenläufige Wirkung auf die Elektronendichte des konjugierten 10- π -Systems³⁾; in 4,7-Stellung dürfte der elektronische Einfluß durch den gleichsinnigen sterischen Effekt auf die 1,3-Positionen überlagert werden. Alkyl-Gruppen (*R*² = Me, *t*Bu) am Heteroatom fixieren und stabilisieren das *o*-chinoide 10- π -System; durch den unterschiedlichen Raumbedarf müßten Methyl- und *tert*-Butyl-Gruppen einen differenzierten sterischen Einfluß auf die chemische Reaktivität haben. Zur Herstellung der 2-Alkyl-2*H*-isoindole **2a–d** ist die *N*-Oxid-Route^{4,5)} ausgezeichnet geeignet.

Nach orientierenden Befunden³⁾ beeinflussen Substituenten am Heteroatom und am carbocyclischen System die *endo*-/*exo*-Selektivität von Diels-Alder-Reaktionen. Die sub-

stituierten 2*H*-Isoindole **2** (*R*² = H, *R*ⁿ = 4,5,6,7-Cl₄, -Br₄) bilden nach Herd^{3c,6)} mit *N*-Phenylmaleinimid (**3b**) ausschließlich Cycloaddukte mit *exo*-Konfiguration; in dieser Hinsicht besteht ein markanter Unterschied zum 2*H*-Isoindol, das ein *endo*-/*exo*-Isomerengemisch liefert⁷⁾. 4,5,6,7-Tetrafluor-2-methyl-2*H*-isoindol (**2**, *R*ⁿ = 4,5,6,7-F₄) ergibt mit **3b** gleichfalls ein Gemisch der isomeren Diels-Alder-Addukte⁸⁾; der Unterschied zu den ausführlich studierten 2-Alkyl-2*H*-isoindolen **2** (*R*ⁿ = H) wird deutlich: die *endo*-Selektivität ist für diese Vertreter das auffällige Merkmal der Diels-Alder-Reaktion mit C=C-Dienophilen⁹⁾.

Michael-Reaktionen von 2*H*-Isoindolen sind bisher eine mechanistische Rarität. 1-Alkoxy-2-methyl-2*H*-isoindole bilden mit C=C-Dienophilen nach gesicherten Befunden von Kreher und Mitarb.¹⁰⁾ tatsächlich intermediär 1:1-Addukte und ergeben durch nachfolgende Diels-Alder-Reaktion 1:2-Addukte; die [4 + 2]-Cycloaddition dominiert dagegen bei den carbocyclisch substituierten Vertretern^{10a,11)}. Die isoelektronischen 1-Alkylthio-2-methyl-2*H*-isoindole^{12,13)} bevorzugen gleichfalls die [4 + 2]-Cycloaddition.

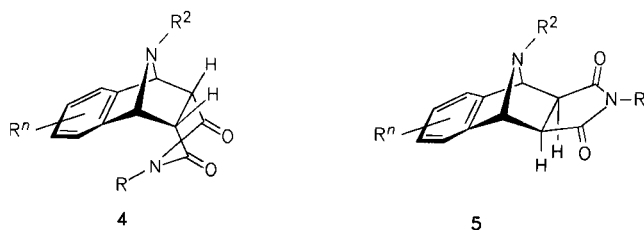
Nach vorläufigen Befunden von Vogt^{2a)} ist anscheinend das substituierte 2-Methyl-2*H*-isoindol **2c** unter den symmetrischen *o*-chinoiden Hetarenen eine Ausnahme. Die Reaktion mit *N*-Phenylmaleinimid (**3b**) soll zu einem Michael-Addukt **6b** führen; aufgrund der spektroskopischen Daten erscheint der Strukturvorschlag zweifelhaft.

Reaktionen mit C=C-Dienophilen**a) In Ether**

Zum Nachweis von Reaktivitätsunterschieden wurden Umsetzungen von **2a,b** und **2c,d** mit aktivierten C=C-Dienophilen durchgeführt. Bei *N*-Alkyl- und *N*-Arylmaleinimiden **3** müßte die Tendenz zur Cycloaddition überwiegen; mechanistisch interessant ist der Substituenteneinfluß (*R* =

Alkyl, Aryl) auf die *endo*-/ *exo*-Selektivität. Die Steuerung der konkurrierenden Reaktionen durch aprotische und protische Solventien wurde überprüft.

Die 2-Alkyl-2*H*-isoindole **2a** und **2b** ($R^n = 4,5,6,7\text{-Me}_4$) reagieren mit den substituierten Maleinimiden **3a** und **3c** in absolutem Ether (2–4 h/Raumtemp.) einheitlich und liefern nach fraktionierender Kristallisation ausschließlich die farblosen Cycloaddukte **4a,c** und **4b,d** mit *endo*-Konfiguration (Ausb. 90–100%). Im Schmelzbereich (125–150 °C) erfolgt bereits Isomerisierung zu den thermisch stabileren *exo*-Isomeren **5a–d**; nach fraktionierender Kristallisation werden Ausbeuten von 80–90% erreicht (vgl. Tab. 1). Die Isomerisierung belegt zum einen die Reversibilität der Diels-Alder-Reaktion und demonstriert zum anderen die thermische Stabilität der substituierten 2*H*-Isoindole **2a** und **2b**.



	4,5	R^n	R^2	R
a	4,5,6,7- Me_4	Me	Me	
b	4,5,6,7- Me_4	<i>t</i> Bu	Me	
c	4,5,6,7- Me_4	Me	4-MeC ₆ H ₄	
d	4,5,6,7- Me_4	<i>t</i> Bu	4-MeC ₆ H ₄	
e	4,5,6,7-Cl ₄	Me	Me	
f	4,5,6,7-Cl ₄	<i>t</i> Bu	Me	
g	4,5,6,7-Cl ₄	Me	4-MeC ₆ H ₄	

Tab. 1. Substituierte *endo*- und *exo*-9-Alkyl- R^n - N' -R-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximide **4** und **5**

	<i>endo</i> -Addukte			<i>exo</i> -Addukte	
	Ausb. (%)	Schmp. [°C]		Ausb. (%)	Schmp. [°C]
4a	100	129–130	5a	89	186–187
4b	93	131	5b	87	209
4c	100	123	5c	82	202–203
4d	89	152	5d	91	180
4e	(40) ^{a)}		5e	58	230
4f	—		5f	75	183
4g	—		5g	47	190

^{a)} **4e** wurde nicht isoliert.

Die 2-Alkyl-2*H*-isoindole **2c** und **2d** ($R^n = 4,5,6,7\text{-Cl}_4$) zeigen ein differenziertes Verhalten gegenüber den ausgewählten C=C-Dienophilen. **2c** ($R^2 = \text{Me}$) ergibt mit dem Dienophil **3a** in absolutem Ether unter modifizierten Bedingungen (4 d/Raumtemp.) nach ¹H-NMR das *endo*-konfigurierte Cycloaddukt **4e** (Ausb. 40%), das sich beim Umkristallisieren in das *exo*-Isomere **5e** umlagert. Das Michael-Addukt **6a** wird offensichtlich bei extremem Ausschluß von Sauerstoff nicht erhalten. **2d** ($R^2 = t\text{Bu}$) reagiert auch unter forcierten Bedingungen nicht mit *N*-Methyl-maleinimid (**3a**); dafür ist zum einen die Akzeptorwirkung der Halogen-

Atome am Sechsring verantwortlich und zum anderen der sterische Einfluß der *tert*-Butyl-Gruppe am Heteroatom maßgebend.

b) In Ethanol

Der sterische Verlauf der [4 + 2]-Cycloaddition kann durch Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen gesteuert werden. Das substituierte 2*H*-Isoindol **2c** ($R^2 = \text{Me}$) reagiert gleichfalls mit den substituierten Maleinimiden **3a** und **3c** in absolutem Ethanol bei Siedetemperatur. Durch fraktionierende Kristallisation werden die analysenreinen Cycloaddukte **5e** und **5g** mit *exo*-Konfiguration erhalten: **5e** ($R = \text{Me}$): Ausb. 58%; **5g** ($R = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$): Ausb. 47%.

Nach den ¹H-NMR-Spektren entstehen unter diesen Bedingungen auch die *endo*-konfigurierten Cycloaddukte **4e,g**; diese sind nicht isolierbar, da bei fraktionierender Kristallisation aus Essigester bereits Umlagerung in die stabileren *exo*-Isomeren **5e,g** eintritt; 4,5,6,7-Tetrachlor-2-methylisoindolin-1-on (**8**) wird durch Oxidation als Nebenprodukt gebildet.

Die [4 + 2]-Cycloaddition ist beim substituierten 2*H*-Isoindol **2d** ($R^2 = t\text{Bu}$) deutlich erschwert; Umsetzungen mit dem C=C-Dienophil **3c** in Ethanol oder in Toluol bei Siedetemp. liefern maximal eine Ausbeute von 5%; die Isolierung eines Michael-Adduktes **6** ist nicht gelungen. Das polare Lösungsmittel hat demnach keinen nachweisbaren Einfluß auf den Reaktionstyp; Anzeichen für eine Umpolung der Reaktivität in Richtung Michael-Addition gibt es nicht.

c) In Gegenwart von Lewis-Säuren

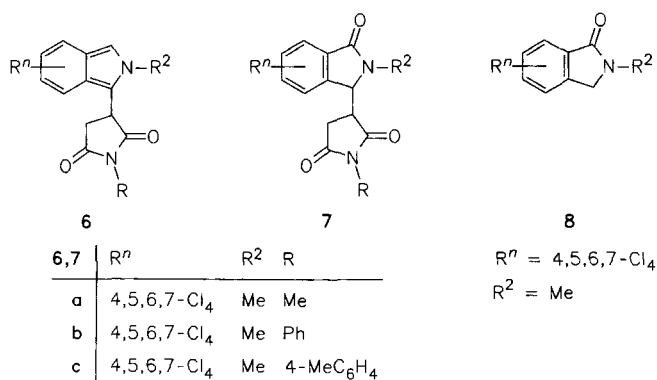
Durch Lewis-Säuren kann die Cycloaddition der substituierten 2*H*-Isoindole **2c,d** ($R^n = 4,5,6,7\text{-Cl}_4$) katalysiert werden. Das stabilere Hetaren **2d** bildet mit dem Dienophil **3a** in 1,2-Dichlorethan (3 h/Raumtemp.) in Gegenwart von Aluminiumchlorid das *exo*-konfigurierte Cycloaddukt **5f** (Ausb. 75%). Oxidative Konkurrenzreaktionen werden im Gegensatz zu dem reaktiven 2*H*-Isoindol **2c** nicht beobachtet; Polymerisationsreaktionen unter dem Einfluß des Elektrophils werden durch die *tert*-Butyl-Gruppe verhindert.

Die [4 + 2]-Cycloaddition ist die Hauptreaktion, wenn bei diesen Umsetzungen Sauerstoff durch besondere Vorsichtsmaßnahmen ausgeschlossen wird; bei normaler Reaktionsführung dominieren in absolutem Ether oxidative Konkurrenzreaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff.

d) In Gegenwart von Sauerstoff

Bei Umsetzungen des substituierten 2*H*-Isoindols **2c** mit den Dienophilen **3a–c** in absolutem Ether (ohne extremen Sauerstoffausschluß) isoliert man farblose Feststoffe; die kristallinen Fraktionen bestehen nach DC und ¹H-NMR-Spektrum vor allem aus 4,5,6,7-Tetrachlor-2-methylisoindolin-1-on^{10a)} (**8**) und 4,5,6,7-Tetrachlor-2-methyl-3-(*N*-R-succinimido)isoindolin-1-onen **7a–c** ($R = \text{Me, Ph, 4-MeC}_6\text{H}_4$).

Durch fraktionierende Kristallisation gelingt es, die substituierten Isoindolin-1-one **7a–c** mit Ausbeuten von maximal 10–15% zu isolieren (vgl. Tab. 2). Die Konstitution kann aus den analytischen und spektroskopischen Befunden



eindeutig abgeleitet werden, obwohl Vergleichsdaten von strukturell ähnlichen Bezugsverbindungen fehlen. **7b** ist aufgrund der physikalischen und spektroskopischen Kenndaten mit der von Vogt^{2a}) isolierten Substanz (Schmp. 327–331 °C) identisch. Der vorläufige Strukturvorschlag eines Michael-Adduktes **6b** beruht auf irreführenden analytischen Resultaten.

Tab. 2. 4,5,6,7-Tetrachlor-2-methyl-3-(N'-R-succinimido)isoindolin-1-one **7**

	Ausb. (%)	Schmp. [°C]
7a	13	292–293 (Zers.)
7b	11	327–328
7c	15	303–304

Spektroskopische Befunde

Die Konstitutions- und Konfigurationsermittlung der Cycloaddukte **4** und **5** ist durch strukturell ähnliche Bezugsverbindungen und durch zuverlässige Vergleichsdaten abgesichert.

Signalmultiplizität für 1-H und 4-H sowie chemische Verschiebung für 2-H und 3-H sind *konfigurations*-spezifische Merkmale der *endo*-Addukte **4** (vgl. Tab. 3). Die ¹H-NMR-Signale der Bezugsgruppe R des dienophilen Segments – Hochfeldlage für R = Me und 4-MeC₆H₄ (2'-H und 6'-H) – sind gleichfalls markante Bezugsmerkmale für *endo*-Konfiguration; dieser Effekt wird durch das anellierte benzoide System bedingt. Nach Molekülmodellen müssen die Aryl-Substituenten R am Imid-Stickstoff-Atom Aren-seitig ori-

entiert sein und sich im Einflußbereich des 6- π -Systems befinden.

Für die *exo*-Konfiguration der Cycloaddukte **5a–g** sind die Singulets für 1-H bis 4-H und die chemische Verschiebung für 2-H und 3-H *konfigurations*-spezifische Kriterien. Die Bezugssignale des dienophilen Segments sind von Nachbargruppen weitgehend unbeeinflusst und daher ein zusätzliches Unterscheidungsmerkmal.

Die Tieffeldlage der ¹H-NMR-Signale für 2-H und 3-H der *endo*-Addukte **4** dürfte durch den entschirmenden Effekt der Imino-Gruppe bedingt sein. Bei den *exo*-Addukten **5** kann sich dieser Effekt nicht unmittelbar auswirken, so daß für 2-H und 3-H eine Hochfeldlage resultiert.

Die *konstitutions*-spezifischen ¹H-NMR-Signale für 1-H und 4-H sind von der räumlichen Umgebung weitgehend unabhängig und die chemischen Verschiebungen daher relativ lagekonstant.

Die ¹³C-NMR-Spektren (vgl. Tab. 4) der Cycloaddukte **4** und **5** liefern keine konfigurativen Unterscheidungsmerkmale. Der Unterschied für C-4a und C-8a in den Anellierungspositionen ($\Delta\delta$ = 2.5–3.0) ist keine zuverlässige Grundlage zur Konfigurationsbestimmung.

Die Konstitution der 2-Methyl-3-(N'-R-succinimido)-4,5,6,7-tetrachlorisoindolin-1-one **7a–c** kann aus den spektroskopischen Befunden zweifelsfrei abgeleitet werden (vgl. Tab. 5, 6). In den ¹H-NMR-Spektren ist ein Multiplett (ABMN-Signal) für die drei Protonen der Succinimid-Gruppe und 3-H am Fünfring charakteristisch, so daß die symmetrische Struktur von Cycloaddukten **4** und **5** ausgeschlossen ist. Der AB-Teil des Multipletts (²J = 18.3–18.4 Hz) entspricht der cyclischen Methylen-Gruppe des dienophilen Segments. Die Kopplung (³J = 2.0 Hz) für 3-H mit dem vicinalen Proton des Succinimid-Restes ist ein zusätzliches Indiz. Die chemischen Verschiebungen für 3-H (δ = 5.27–5.36) sind ein Ausschlusskriterium für das von Vogt^{2a}) postulierte Michael-Addukt **6b**. In den ¹³C-NMR-Spektren sind die Signale für C-1 (δ = 164.4–164.8; CO) und für C-3 (δ = 58.7–59.0; CH) konstitutive Merkmale für die substituierten Isoindolin-1-one **7**; die Struktur von Michael-Addukten **6** ist ausgeschlossen.

In den Massenspektren ist der Molpeak (rel. Int. 6–9%) deutlich erkennbar; der Basispeak resultiert in allen Fällen durch Abspaltung der Succinimid-Gruppe. Die UV-Spektren mit Absorptionsmaxima bei λ_{\max} = 304–305 nm sind mit der Struktur der substituierten Isoindolin-1-one **7** verträglich.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten (δ -Werte) der substituierten *endo*- und *exo*-9-Alkyl-R'-N'-R-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximide **4** und **5**

		R ²		N'-CH ₃		$\Delta\delta$	1-H, 4-H		$\Delta\delta$	2-H, 3-H		$\Delta\delta$	2'-H, 6'-H		$\Delta\delta$
<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>		<i>endo</i>	<i>exo</i>		<i>endo</i>	<i>exo</i>		<i>endo</i>	<i>exo</i>	
4a	5a	2.12	1.91	2.24	2.99	+0.75	4.59	4.43	-0.16	3.66	2.65	-1.01			
4b	5b	0.82	0.72	2.23	3.00	+0.77	4.91	4.80	-0.11	3.58	2.69	-0.89			
4c	5c	2.07	2.00				4.60	4.56	-0.04	3.74	2.85	-0.89	6.07	7.20	+1.13
4d	5d	0.86	0.71				5.01	4.84	-0.17	3.74	2.76	-0.98	6.14	7.08	+0.96
4e	5e	2.15	2.05	2.50	3.05	+0.55	4.77	4.66	-0.11	3.81	2.82	-0.99			
4f	5f		0.80		3.03			5.00			2.81				
4g	5g		2.12				4.87	4.77	-0.10	3.95	2.95	-1.00	6.20	7.18	+0.98

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Daten (δ -Werte) der substituierten *endo*- und *exo*-9-Alkyl- R'' - N' -R-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximide **4** und **5** (in Klammern aus Inkrementen berechnete Werte)

<i>endo</i>	<i>exo</i>	C-1, C-4		C-2, C-3		C-5, C-8		C-6, C-7		C-4a, C-8a		C=O	
		<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>
4a	5a	68.25	68.74	47.57	49.28	129.00	128.46	134.28	133.72	135.36	138.11	175.73	177.30
						(129.1)	(128.3)	(133.8)	(134.0)	(135.1)	(138.6)		
4b	5b	62.32	62.89	48.68	49.79	126.57	125.87	133.89	133.59	137.82	141.07	176.07	177.97
						(126.4)	(125.2)	(133.9)	(133.3)	(137.8)	(141.1)		
4c	5c	68.41	69.47	47.53	49.35	129.16	128.63	134.47	133.89	135.83	138.26	174.86	176.68
						(129.2)	(128.0)	(134.2)	(133.8)	(135.7)	(138.4)		
4d	5d	62.69	63.40	48.88	49.60	126.99	125.82	134.28	133.58	138.42	140.99	175.34	176.96
						(126.7)	(125.6)	(134.1)	(133.7)	(138.5)	(141.5)		
4e	5e		70.41		48.06		128.20		132.11		141.80		175.60
							(128.2)		(131.7)		(141.4)		
4f	5f		64.30		48.36		125.59		131.59		144.32		175.95
							(124.8)		(131.1)		(145.0)		
4g	5g		70.90		47.95		128.22		132.14		141.80		174.82
							(128.4)		(131.9)		(141.6)		

Tab. 5. ^1H -NMR-Daten (δ -Werte, J [Hz]) der 4,5,6,7-Tetrachlor-2-methyl-3-(N' -R-succinimido)isoindolin-1-one **7**

	2-CH ₃	3'-H _A	3'-H _B	2'-H	3-H	$^2J_{AB}$	$^3J_{AM}$	$^3J_{BM}$	$^3J_{MN}$
7a	3.07	1.99	2.35	4.11	5.27	18.3	5.9	9.4	2.1
7b	3.09	2.16	2.52	4.30	5.36	18.4	6.2	9.7	2.0
7c	3.08	2.14	2.50	4.28	5.35	18.4	6.2	9.6	2.0

Tab. 6. ^{13}C -NMR-Daten (δ -Werte, J [Hz]) der 4,5,6,7-Tetrachlor-2-methyl-3-(N' -R-succinimido)isoindolin-1-one **7**

	2-CH ₃ (q)	C-3' (t)	C-2' (d)	C-3 (d)	C-1 (s)	C-1', C-4' (s)
7a	29.32	27.03	39.77	58.72	164.79	174.18, 176.69
7b	29.64	27.28	39.92	58.94	164.40	173.11, 175.68
7c	29.62	27.25	39.88	58.94	164.39	173.24, 175.81

Diskussion der Ergebnisse

Die elektronisch und sterisch bedingten Reaktivitätsunterschiede der substituierten 2-Alkyl-2H-isoindole **2a,b** und **2c,d** gegenüber C=C-Dienophilen werden durch die qualitativen Befunde bestätigt. Die induktive Akzeptorwirkung der Halogen-Atome vermindert die Dien-Reaktivität des *o*-chinoiden Systems drastisch; durch Überlagerung mit dem sterischen Effekt der *tert*-Butyl-Gruppe am Heteroatom werden Cycloadditionsreaktionen unterdrückt. Die Katalyse mit Lewis-Säuren ist eine spezielle Möglichkeit, um die [4 + 2]-Cycloaddition zu induzieren; Polymerisationsreaktionen müssen durch die *tert*-Butyl-Gruppe verhindert werden. Die Diels-Alder-Reaktion ist der dominierende Reaktionstyp: Durch polare Solventien wird die Michael-Addition nicht ausreichend begünstigt; in Ethanol tritt gleichfalls Diels-Alder-Reaktion ein.

Die Bildung der substituierten Isoindolin-1-one **7a–c** kann durch Michael-Addition des *o*-chinoiden Hetarens **2c** an die aktivierte C=C-Bindung des Dienophils erklärt werden: die nachfolgende Oxidation der Michael-Addukte **6a–c** wäre eine notwendige Folgereaktion. Mit dieser Annahme ist die oxidative Umwandlung des substituierten 2H-Isoindols **2c** zum 4,5,6,7-Tetrachlor-2-methylisoindolin-1-

on (**8**) zwar verträglich, das bei den Umsetzungen mit den *N*-R-Maleinimiden **3** als Nebenprodukt gebildet wird.

Bei extremem Ausschluß von Sauerstoff wird aber ausschließlich Cycloaddition beobachtet. Der Reaktionsweg – Diels-Alder-Reaktion und oxidative Folgereaktion – dürfte deshalb wahrscheinlicher sein. Die Oxygenierung der Cycloaddukte **4e,g** müßte zu labilen N,O-Acetalen führen, und die sukzessive Fragmentierung wäre eine plausible Folgereaktion, um die Bildung der substituierten Isoindolin-1-one **7a–c** zu erklären.

Dieser Reaktionsweg ist bisher nicht durch Kontrolluntersuchungen belegt; ungeklärt ist auch, ob ein genetischer Zusammenhang zwischen substituierten Isoindolin-1-onen **7a–c** durch Retro-Michael-Addition besteht. Beweiskräftige Kontrollversuche werden durch die geringe Löslichkeit der Produkte erschwert.

Diese Befunde bestätigen und erweitern bisherige Erfahrungen; danach sind Michael-Additionsreaktionen von 2-Alkyl-2H-isoindolen mit C=C-Dienophilen die Ausnahme^{14,15}. Bei Umsetzungen der *o*-chinoiden Hetarene mit N=N-Dienophilen wird dieser Reaktionstyp dagegen bevorzugt¹⁶.

Diese Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Argon und Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. – Analytische DC: Fertigplatten (SiO₂, F₂₅₄ und Al₂O₃, F₂₅₄; Merck AG). – Schmp.: Büchi-Gerät 510, Kofler-Heiztischmikroskop (Metallblock). – IR (KBr-Preßlinge): Perkin-Elmer 457, Philips PU 9706. – UV/Vis: Varian Cary 17 D. – ^1H -NMR (TMS interner Standard): Varian EM 360 A (60 MHz), Bruker AM 300 (300 MHz). – ^{13}C -NMR: Bruker AM 300 (75.5 MHz). – MS: Atlas MAT CH 7, Finnigan MAT 8230. – Elementaranalysen (die Proben wurden 24 h bei Raumtemp. i. Vak. über P₂O₅ getrocknet): Mikroanalytisches Laboratorium der gemeinsamen Einrichtungen der Chemie der Universität Dortmund.

Umsetzungen von 2-Alkyl-4,5,6,7-tetramethyl-2H-isoindolen (**2a,b**) mit *N*-R-maleinimiden (**3**)

endo-1,2,3,4-Tetrahydro-5,6,7,8,9,9'-hexamethyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**4a**): 0.37 g (2.0 mmol) **2a** werden mit 0.22 g

(2.0 mmol) **3a** in 40 ml entgastem wasserfreiem Ether 2 h bei Raumtemp. umgesetzt; das Lösungsmittel wird abdestilliert: 0.49 g (100%) analysenreines **4a**, Schmp. 185 °C, R_f = 0.40 (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1765 cm^{-1} , 1695, 1445, 1425, 1375, 1295, 1275, 1130, 1120, 1050. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 2.13 (s, 6H, 2 CH_3), 2.18 (s, 6H, 2 CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 15.90 (q, 2 CH_3), 16.46 (q, 2 CH_3), 23.67 (q, N' - CH_3), 35.40 (q, 9- CH_3). — MS (70 eV, 50 °C): m/z (%) = 298 (1) [M^+], 188 (15), 187 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$], 186 (14), 172 (44).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (298.4) Ber. C 72.46 H 7.43 N 9.39
Gef. C 72.33 H 7.65 N 9.21

exo-1,2,3,4-Tetrahydro-5,6,7,8,9,9'-hexamethyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (5a): 0.44 g (1.5 mmol) **4a** werden 2 min auf 160 °C erwärmt. Nach Abkühlen kristallisiert man die erstarrte Schmelze aus 10 ml Essigester um: 0.39 g (89%) **5a**, Schmp. 186–187 °C, R_f = 0.74 (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1755 cm^{-1} , 1685, 1420, 1370, 1290, 1275, 1220, 1170, 1120. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 2.17 (s, 6H, 2 CH_3), 2.26 (s, 6H, 2 CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 15.78 (q, 2 CH_3), 16.32 (q, 2 CH_3), 24.71 (q, N' - CH_3), 34.36 (q, 9- CH_3). — MS (70 eV, 100 °C): m/z (%) = 298 (2) [M^+], 188 (16), 187 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$], 186 (14), 172 (34).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (298.4) Ber. C 72.46 H 7.43 N 9.39
Gef. C 72.34 H 7.57 N 9.49

endo-9-tert-Butyl-1,2,3,4-tetrahydro-5,6,7,8,9'-pentamethyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (4b): 0.46 g (2.0 mmol) **2b** und 0.22 g (2.0 mmol) **3a** werden in 20 ml entgastem wasserfreiem Ether 3 h bei Raumtemp. umgesetzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der feste Rückstand [0.68 g (100%) mit Schmp. 123 °C] aus 6 ml Essigester umkristallisiert; 0.63 g (93%) **4b**, Schmp. 131 °C, R_f = 0.66 (Aluminiumoxid; Ether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1770 cm^{-1} , 1695, 1430, 1380, 1290, 1275, 1220, 1120. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 2.11 (s, 6H, 2 CH_3), 2.18 (s, 6H, 2 CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 15.90 (q, 2 CH_3), 16.26 (q, 2 CH_3), 23.06 (q, N' - CH_3), 29.35 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 52.31 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. — MS (70 eV, 50 °C): m/z (%) = 340 (2) [M^+], 325 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 230 (11), 229 (62) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$], 174 (13), 173 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (340.4) Ber. C 74.09 H 8.28 N 8.23
Gef. C 73.87 H 7.98 N 8.24

exo-9-tert-Butyl-1,2,3,4-tetrahydro-5,6,7,8,9'-pentamethyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (5b): 0.47 g (1.4 mmol) **4b** werden 2 min auf 140 °C erhitzt. Nach Abkühlen kristallisiert man die erstarrte Schmelze aus 10 ml Essigester um: 0.41 g (87%) **5b**, Schmp. 209 °C, R_f = 0.84 (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1770 cm^{-1} , 1700, 1430, 1385, 1375, 1360, 1295, 1280, 1230, 1130. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 2.17 (s, 6H, 2 CH_3), 2.29 (s, 6H, 2 CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 15.95 (q, 2 CH_3), 16.29 (q, 2 CH_3), 24.66 (q, N' - CH_3), 29.16 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 51.14 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. — MS (70 eV, 90 °C): m/z (%) = 340 (3) [M^+], 325 (17) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 230 (10), 229 (56) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$], 174 (13), 173 (100), 172 (13), 159 (5), 158 (41), 157 (7).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (340.4) Ber. C 74.09 H 8.28 N 8.23
Gef. C 74.32 H 8.29 N 8.29

endo-1,2,3,4-Tetrahydro-5,6,7,8,9-pentamethyl-N'-(4"-methylphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (4c): 0.37 (2.0 mmol) **2a** werden mit 0.37 g (2.0 mmol) **3c** in 40 ml entgastem wasserfreiem Ether 2.5 h bei Raumtemp. umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 0.74 g (100%) analysenreines **4c**, Schmp. 123 °C, R_f = 0.54 (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1765 cm^{-1} , 1700, 1510, 1445, 1390, 1285, 1185, 1170, 1115. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 2.09 (s, 6H, 2 CH_3), 2.10 (s, 6H,

2 CH_3), 2.17 (s, 3H, 4"- CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 15.81 (q, 2 CH_3), 16.42 (q, 2 CH_3), 20.94 (q, 4"- CH_3), 35.24 (q, 9- CH_3). — MS (70 eV, 110 °C): m/z (%) = 188 (22), 187 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$], 186 (19), 172 (48) [$\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2 - \text{CH}_3$], 143 (5), 130 (8), 117 (8).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (364.5) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48
Gef. C 76.81 H 7.04 N 7.48

exo-1,2,3,4-Tetrahydro-5,6,7,8,9-pentamethyl-N'-(4"-methylphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (5c): 0.55 g (1.5 mmol) **4c** werden 2 min auf 135 °C erhitzt. Nach Abkühlen kristallisiert man die erstarrte Schmelze aus 10 ml Essigester um: 0.45 g (82%) **5c**, Schmp. 202–203 °C, R_f = 0.80 (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1770 cm^{-1} , 1710, 1510, 1385, 1380, 1190. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 2.27 (s, 6H, 2 CH_3), 2.36 (s, 6H, 2 CH_3), 2.44 (s, 3H, 4"- CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 15.91 (q, 2 CH_3), 16.47 (2 CH_3), 21.10 (q, 4"- CH_3), 34.49 (q, 9- CH_3). — MS (70 eV, 100 °C): m/z (%) = 374 (<1) [M^+], 188 (14), 187 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$], 186 (14), 173 (5), 172 (39), 130 (7), 117 (6).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (364.5) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48
Gef. C 76.90 H 7.07 N 7.53

endo-9-tert-Butyl-1,2,3,4-tetrahydro-5,6,7,8-tetramethyl-N'-(4"-methylphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (4d): 0.46 g (2.0 mmol) **2b** und 0.37 g (2.0 mmol) **3c** werden in 40 ml entgastem wasserfreiem Ether 4 h bei Raumtemp. umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisiert man aus 6 ml Essigester um: 0.74 g (89%) **4d**, Schmp. 152 °C (Zers.), R_f = 0.68 (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1770 cm^{-1} , 1705, 1510, 1455, 1390, 1370, 1190, 1170. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 2.16 (s, 6H, 2 CH_3), 2.20 (s, 6H, 2 CH_3), 2.26 (s, 3H, 4"- CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 15.94 (q, 2 CH_3), 16.35 (q, 2 CH_3), 21.08 (q, 4"- CH_3), 29.42 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 52.46 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. — MS (70 eV, 90 °C): m/z (%) = 416 (<1) [M^+], 229 (47) [$\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$], 187 (37) [$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2^+$], 174 (13), 173 (100), 172 (15), 158 (48), 149 (10), 146 (21), 132 (14), 139 (11), 118 (10), 117 (14).

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (416.5) Ber. C 77.86 H 7.74 N 6.73
Gef. C 77.66 H 8.04 N 6.81

exo-9-tert-Butyl-1,2,3,4-tetrahydro-5,6,7,8-tetramethyl-N'-(4"-methylphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (5d): 0.42 g (1.0 mmol) **4d** werden in 3 min auf 165 °C erhitzt. Nach Abkühlen kristallisiert man die erstarrte Schmelze aus 4 ml Essigester um: 0.38 g (91%) **5d**, Schmp. 180 °C (Zers.), R_f = 0.88 (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1760 cm^{-1} , 1700, 1505, 1455, 1375, 1225, 1175, 1030. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 2.11 (s, 6H, 2 CH_3), 2.24 (s, 6H, 2 CH_3), 2.32 (s, 3H, 4"- CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): δ = 15.88 (q, 2 CH_3), 16.26 (2 CH_3), 21.12 (q, 4"- CH_3), 29.16 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 51.24 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. — MS (70 eV, 100 °C): m/z (%) = 431 (3) [M^+], 401 (13) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$], 230 (12), 229 (68) [$\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$], 187 (29) [$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2^+$], 174 (13), 173 (100), 172 (17), 159 (9), 158 (54), 157 (10), 156 (7), 131 (7), 130 (12).

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (416.5) Ber. C 77.86 H 7.74 N 6.73
Gef. C 77.81 H 8.02 N 6.62

Umsetzungen von 2-Alkyl-4,5,6,7-tetrachlor-2H-isoindolen (**2c,d**) mit N-R-maleinimiden (**3**)

endo-5,6,7,8-Tetrachlor-1,2,3,4-tetrahydro-9,9'-dimethyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (4e): 0.54 g (2.0 mmol) **2c** werden mit 0.22 g (2.0 mmol) **3a** in 100 ml entgastem wasserfreiem Ether unter Luftausschluß 4 d bei Raumtemp. umgesetzt; das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der erhaltene gelbe Feststoff [Ausb. 0.76 g (100%)] besteht nach $^1\text{H-NMR}$ aus **4e** (Ausb. 40%) und enthält die Edukte **2c** und **3a**. Die Isolierung gelingt nicht; bei fraktionie-

render Kristallisation aus Essigester tritt Umlagerung zum *exo*-Addukt **5e** ein.

exo-5,6,7,8-Tetrachlor-1,2,3,4-tetrahydro-9,9'-dimethyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**5e**): 0.54 g (2.0 mmol) **2c** werden mit 0.22 g (2.0 mmol) **3a** in 60 ml entgastem Ethanol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird der ausgefallene farblose Feststoff abgesaugt [das Filtrat enthält nach ¹H-NMR-Spektrum *endo*-Addukt **4e** und Dienophil **3a** sowie 4,5,6,7-Tetrachlor-2-methylisindolin-1-on (**8**); ¹H-NMR-Daten, vgl. Lit. ^{10a)}], mit dreimal 5 ml Ethanol gewaschen und i.Hochvak. getrocknet: 0.44 g (58%) **5e**, Schmp. 230°C, *R*_f = 0.35 (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1780 cm⁻¹, 1700, 1440, 1385, 1370, 1305, 1280, 1145. — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 25.34 (q, N'-CH₃), 34.62 (q, 9-CH₃). — MS (70 eV, 110°C): *m/z* (%) = 380 (<1) [M⁺], 273 (8), 271 (42), 269 (100), 267 (75) [M⁺ - C₅H₅NO₂], 236 (6), 234 (10), 232 (8) [M⁺ - C₅H₅NO₂ - Cl], 191 (19), 155 (15).

C₁₄H₁₀Cl₄N₂O₂ (380.1) Ber. C 44.24 H 2.65 N 7.37
Gef. C 44.08 H 2.54 N 7.39

4,5,6,7-Tetrachlor-2-methyl-3-(N'-methylsuccinimido)isindolin-1-on (**7a**): 0.54 g (2.0 mmol) **2c** werden in 100 ml wasserfreiem Ether 6 d bei Raumtemp. mit 0.22 g (2.0 mmol) **3a** umgesetzt. Den ausgefallenen farblosen Feststoff saugt man ab, wäscht mit dreimal 5 ml Ether und trocknet i.Hochvak.; Ausb. 0.22 g [der Feststoff enthält nach DC **7a** und 4,5,6,7-Tetrachlor-2-methylisindolin-1-on (**8**)] mit Schmp. 240–245°C (Zers.). Nach Umkristallisieren aus 11 ml Chloroform erhält man 0.10 g (13%) **7a**, Schmp. 292–293°C (Zers.), *R*_f = 0.71 (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1775 cm⁻¹, 1725, 1695, 1435, 1420, 1385, 1370, 1280, 1125. — UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 211 nm (4.83), 245 (4.37, sh), 292 (3.83, sh), 304 (3.73). — MS (70 eV, 70°C): *m/z* (%) = 400 (1), 398 (3), 396 (6), 394 (5) [M⁺], 288 (11), 286 (49), 284 (100), 282 (78) [M⁺ - C₅H₆NO₂], 247 (5), 219 (5), 42 (14).

C₁₄H₁₀Cl₄N₂O₃ (396.1) Ber. C 42.46 H 2.54 N 7.07
Gef. C 42.34 H 2.37 N 7.00

exo-9-tert-Butyl-5,6,7,8-tetrachlor-1,2,3,4-tetrahydro-N'-methyl-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**5f**): 0.62 g (2.0 mmol) **2d** und 0.22 g (2.0 mmol) **3a** werden in 20 ml wasserfreiem 1,2-Dichlor-ethan mit 0.27 g (2.0 mmol) Aluminiumchlorid versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit 0.1 ml Wasser saugt man das ausgefallene Aluminiumhydroxid ab, wäscht mit dreimal 20 ml Dichlormethan und trocknet die organische Phase mit MgSO₄. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der gelbe Feststoff [Ausb. 0.81 g (96%)] aus 15 ml Essigester umkristallisiert: 0.63 g (75%) analysenreines **5f**, Schmp. 183°C (Zers.), *R*_f = 0.84 (Kieselgel, Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1700 cm⁻¹, 1480, 1430, 1380, 1365, 1300, 1280, 1240, 1205, 1130, 1040. — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 25.09 (q, N'-CH₃), 29.07 [q, C(CH₃)₃], 51.96 [s, C(CH₃)₃]. — MS (70 eV, 90°C): *m/z* (%) = 424 (5), 422 (5), 420 (5) [M⁺], 411 (23), 401 (55), 407 (100), 405 (69) [M⁺ - CH₃], 315 (7), 313 (15), 311 (29), 309 (7) [M⁺ - C₅H₅NO₂], 305 (19), 304 (30), 300 (6), 298 (12), 296 (23), 294 (17) [M⁺ - C₅H₅NO₂ - CH₃], 291 (21), 290 (40), 259 (13), 257 (31), 255 (62), 253 (49), 167 (16), 149 (31), 112 (37).

C₁₇H₁₆Cl₄N₂O₂ (422.1) Ber. C 48.37 H 3.82 N 6.64
Gef. C 48.54 H 3.74 N 6.55

4,5,6,7-Tetrachlor-2-methyl-3-(N'-phenylsuccinimido)isindolin-1-on (**7b**): 0.54 g (2.0 mmol) **2c** werden in 100 ml wasserfreiem Ether 7 d bei Raumtemp. mit 0.35 g (2.0 mmol) **3b** umgesetzt. Den ausgefallenen farblosen Feststoff saugt man ab, wäscht mit dreimal 5 ml Ether und trocknet i.Hochvak.; Ausb. 0.28 g [der Feststoff besteht nach ¹H-NMR-Spektrum aus ca. 55% 4,5,6,7-Tetrachlor-2-methylisindolin-1-on (**8**) und 45% **7b**] mit Schmp. 320–330°C

(Zers.). Nach Umkristallisieren aus 55 ml Essigester/Chloroform (10:1) erhält man 0.10 g (11%) **7b**, Schmp. 327–328°C (Zers.) (Lit. ^{2a)} 327–331°C), *R*_f = 0.84 (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1715 cm⁻¹, 1705, 1500, 1395, 1210, 1185. — UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 218 nm (4.64), 294 (3.23), 305 (3.19). — MS (70 eV, 70°C): *m/z* (%) = 462 (2), 460 (6), 458 (9), 456 (7) [M⁺], 288 (15), 286 (52), 284 (100), 282 (77) [M⁺ - C₁₀H₈NO₂], 119 (5).

C₁₉H₁₂Cl₄N₂O₃ (458.1) Ber. C 49.81 H 2.64 N 6.11
Gef. C 49.70 H 2.74 N 6.06

exo-5,6,7,8-Tetrachlor-1,2,3,4-tetrahydro-9-methyl-N'-(4"-methylphenyl)-1,4-iminonaphthalin-2,3-dicarboximid (**5g**): 0.54 g (2.0 mmol) **2c** werden mit 0.37 g (2.0 mmol) **3c** in 60 ml entgastem Ethanol 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird der ausgefallene farblose Feststoff abgesaugt [das Filtrat enthält nach ¹H-NMR-Spektrum *endo*-Addukt **4g**, und Dienophil **3c** sowie 4,5,6,7-Tetrachlor-2-methylisindolin-1-on (**8**)] und mit dreimal 5 ml Ethanol gewaschen: 0.43 g (47%) **5g**, Schmp. 190°C, *R*_f = 0.65 (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1705 cm⁻¹, 1515, 1390, 1370, 1195. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.40 (s, 3H, 4"-CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 21.24 (q, 4"-CH₃), 34.66 (q, 9-CH₃). — MS (70 eV, EI): *m/z* (%) = 456 (2) [M⁺], 273 (10), 271 (48), 269 (100), 267 (79) [M⁺ - C₁₁H₉NO₂], 187 (28) [C₁₁H₉NO₂⁺], 117 (5).

C₂₀H₁₄Cl₄N₂O₂ (456.2) Ber. C 52.66 H 3.09 N 6.14
Gef. C 52.56 H 3.16 N 6.08

4,5,6,7-Tetrachlor-2-methyl-3-[N'-(4"-methylphenyl)succinimido]isindolin-1-on (**7c**): 0.54 g (2.0 mmol) **2c** werden in 100 ml wasserfreiem Ether 6 d bei Raumtemp. mit 0.37 g (2.0 mmol) **3c** umgesetzt. Den ausgefallenen farblosen Feststoff saugt man ab, wäscht mit dreimal 5 ml Ether und trocknet i.Hochvak.; Ausb. 0.14 g (15%) **7c**, Schmp. 303–304°C, *R*_f = 0.87 (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1705 cm⁻¹, 1515, 1390, 1170. — UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 219 nm (4.69), 295 (3.32), 305 (3.30). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 21.25 (q, 4"-CH₃). — MS (70 eV, 70°C): *m/z* (%) = 473 (3), 471 (7), 469 (5) [M⁺ - H], 286 (6), 284 (12), 282 (9), 287 (10), 285 (48), 283 (100), 281 (78) [M⁺ - C₁₁H₉NO₂], 149 (6).

C₂₀H₁₄Cl₄N₂O₃ (472.1) Ber. C 50.88 H 2.99 N 5.93
Gef. C 50.74 H 2.82 N 5.92

CAS-Registry-Nummern

2a: 126134-14-3 / **2b**: 126134-15-4 / **2c**: 126134-16-5 / **2d**: 60857-32-1 / **3a**: 930-88-1 / **3b**: 941-69-5 / **3c**: 1631-28-3 / **4a**: 137003-84-0 / **4b**: 137003-86-2 / **4c**: 137003-87-3 / **4d**: 137003-88-4 / **4e**: 137003-89-5 / **4g**: 137038-46-1 / **5a**: 137038-41-6 / **5b**: 137038-42-7 / **5c**: 137038-43-8 / **5d**: 137038-44-9 / **5e**: 137038-45-0 / **5f**: 137003-90-8 / **5g**: 137003-92-0 / **7a**: 137003-85-1 / **7b**: 137003-91-9 / **7c**: 137003-93-1 / **8**: 122884-86-0

¹⁾ ^{1a)} XXXVIII. Mitteilung: R. P. Kreher, H. Hennige, M. Konrad, J. Uhrig, A. Clemens (geb. Wilts), *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **46** (1991) 809. — ^{1b)} XXXVII. Mitteilung: R. P. Kreher, G. Sewarte-Roß, G. Vogt, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1719.

²⁾ Die ausführliche Mitteilung basiert auf folgenden Doktorarbeiten: ^{2a)} G. Vogt, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, 1970. — ^{2b)} G. Sewarte-Roß, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1989.

³⁾ Stabilisierung von 2H-Isindolen durch Substituenten Rⁿ am carbocyclischen System: ^{3a)} R. Kreher, K. J. Herd, *Angew. Chem.* **86** (1974) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 739. — ^{3b)} R. Kreher, K. J. Herd, *Heterocycles* **11** (1978) 409. — ^{3c)} R. Kreher, K. J. Herd, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1661. — ^{3d)} R. Kreher, K. J. Herd, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **29B** (1974) 683. — ^{3e)} R. P. Kreher, K. J. Herd, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1827.

⁴⁾ Veröffentlichte Syntheseverfahren für 2-Alkyl-2H-isindole nach der N-Oxid-Route: ^{4a)} R. P. Kreher, J. Seubert, D. Schmitt, G. Use, N. Kohl, *Chem.-Ztg.* **112** (1988) 85. — ^{4b)} R. Kreher, G. Use,

- Heterocycles* **19** (1982) 637. — ^{4c)} G. Use, R. Kreher, *Chem.-Ztg.* **106** (1982) 143. — ^{4d)} R. Kreher, G. Use, *Angew. Chem.* **92** (1980) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 320. — ^{4e)} R. Kreher, K. J. Herd, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **29B** (1974) 683. — ^{4f)} R. Kreher, J. Seubert, *Angew. Chem.* **78** (1966) 984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 967. — ^{4g)} R. Kreher, J. Seubert, *Angew. Chem.* **76** (1964) 682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 639.
- ⁵⁾ Veröffentlichte Syntheseverfahren für 2-Aryl-2H-isoindole nach der N-Oxid-Route: ^{5a)} R. P. Kreher, U. Feldhoff, J. Seubert, D. Schmitt, *Chem.-Ztg.* **111** (1987) 155. — ^{5b)} R. Kreher, J. Seubert, *Angew. Chem.* **78** (1966) 984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 967.
- ⁶⁾ K. J. Herd, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, 1978.
- ⁷⁾ ^{7a)} R. P. Kreher, G. Use, *Chem. Ber.* **121** (1988) 927. — ^{7b)} R. Kreher, J. Seubert, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., Biochem., Biophys., Biol.* **20B** (1965) 75.
- ⁸⁾ H. Heaney, S. V. Ley, A. P. Price, R. P. Sharma, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3067.
- ⁹⁾ R. P. Kreher, J. Seubert, D. Schmitt, G. Use, N. Kohl, T. Muleta, *Chem. Ber.* **123** (1990) 381.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} R. P. Kreher, M. R. Konrad, *Chem.-Ztg.* **112** (1988) 335. — ^{10b)} R. P. Kreher, H. Hennige, F. Jelitto, J. Preut, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **44** (1989) 1132.
- ¹¹⁾ R. P. Kreher, M. R. Konrad, *Chem.-Ztg.* **110** (1986) 363.
- ¹²⁾ ^{12a)} F. Jelitto, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1989. — ^{12b)} M. Konrad, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1984. — ^{12c)} G. Sewarte-Roß, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund, 1985.
- ¹³⁾ V. A. Kovtunencko, T. T. Dobrenko, Z. V. Voitenko, A. K. Tyltin, F. S. Babichev, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **20** (1984) 1200; *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)* **20** (1984) 978.
- ¹⁴⁾ Michael-Additionsreaktionen: ^{14a)} S. S. Simons, Jr., H. L. Ammon, R. Doherty, D. F. Johnson, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4739. — ^{14b)} S. S. Simons, Jr., D. F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7098.
- ¹⁵⁾ Übersichten: Vgl. Lit. ^{1b)}, Zitat 2).
- ¹⁶⁾ ^{16a)} R. Kreher, K. J. Herd, *Chem.-Ztg.* **106** (1982) 305. — ^{16b)} R. Kreher, G. Use, *Heterocycles* **19** (1982) 637. — ^{16c)} R. Kreher, G. Use, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4045. — ^{16d)} R. Kreher, D. Schmitt, K. J. Herd, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3471.

[289/91]