

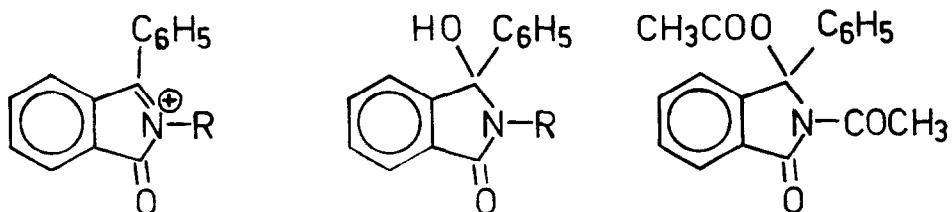
3 - OXO - ISOINDOLE

H. D. Bartfeld, W. Flitsch und H. Peters
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Münster

(Received in Germany 13 January 1970; received in UK for publication 26 January 1970)

In einer jüngst erschienenen Mitteilung wurde über die Protonierung des 1-Äthyliden-3-oxo-isoindolins berichtet, die entgegen den Erwartungen nicht zum 3-Oxo-isoindol führt¹⁾.

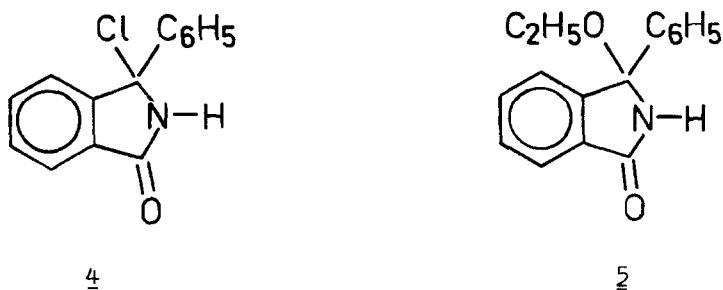
Wir haben 3-Oxo-isoindole 1 in Form ihrer Perchlorate oder Tetrafluoroborate aus 1-Hydroxy-1-phenyl-3-oxo-isoindolinen (2) durch Behandlung mit Bor-trifluorid-Ätherat, Tritylperchlorat oder auch Perchlorsäure in Acetonitril erhalten können²⁾. Die IR-Spektren zeigen eine intensive Bande bei hohen Wellenzahlen (in Nujol 1a: 1780/cm, 1b: 1800, 1820/cm), die UV-Spektren zwei starke Absorptionen oberhalb von 300 m μ (in Schwefelsäure, 1a: $\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.19$), 345 (4.23); 1b: $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.15$, Schulter), 345 (4.00)).



1 a: R = H
b: R = CH₃

2 a: R = H
b: R = CH₃

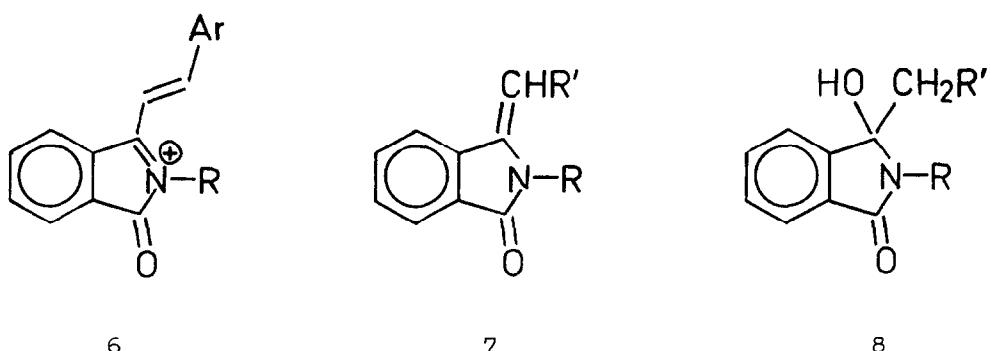
3



Eine Dehydratisierung der 1-Hydroxy-3-oxo-isoindoline 2 auf anderen Wegen gelang nicht: 1a wird in siedendem Essigsäureanhydrid zu 2 acetyliert, mit Thionylchlorid entsteht 4.

Die 3-Oxo-isoindole 1 sind sehr hydrolysenempfindlich und reagieren mit Wasser zu den Hydroxy-isoindolinen 2. Mit Äthanol entsteht aus 1a der Äther 5. Mit Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen reagiert 1a wie auch 4 zu einem 1:1-Addukt bisher unbestimmter Struktur.

Die Synthese stabilisierter 3-Oxo-isoindole 6 gelang uns etwa gleichzeitig mit H. R. Müller und M. Seefelder ³⁾ durch Ehrlich-Reaktion der 1-Methylen-3-oxo-isoindoline (7, R' = H) oder der 1-Hydroxy-1-methyl-3-oxo-isoindoline (8, R' = H).



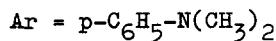
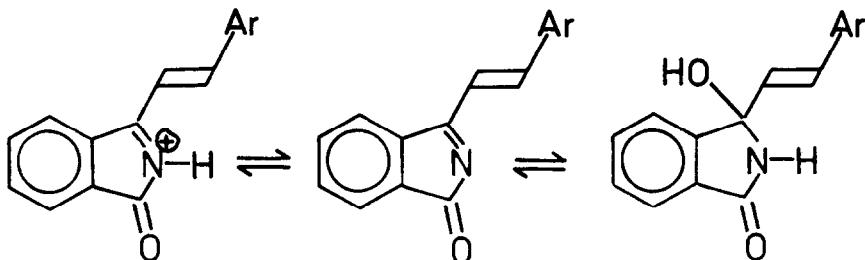
R = H, -CH₃, -CH₂-CO₂C₂H₅

Ar = p-C₆H₄-N(CH₃)₂

R' = H, -CH₃, -CH=CH₂

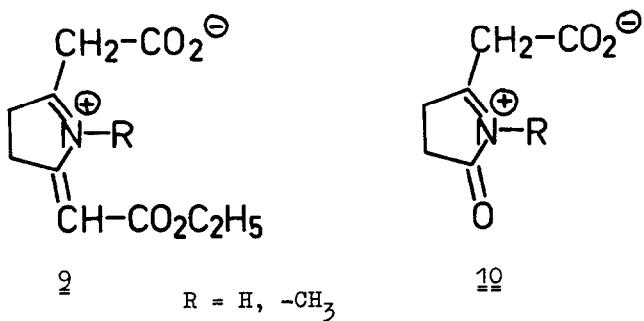
Eine Substitution an der Methyl- oder Methylenegruppe ($R' = -CH_3$ oder $-CH=CH_2$ in 7 oder 8) verhindert die Reaktion.

Das reversible Gleichgewicht:



läßt sich in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung spektrophotometrisch verfolgen.

3-Oxo-isoindole sind cyclische Acylimine und entsprechen in ihren Eigenschaften den kürzlich beschriebenen 2-Aza-phenalonen⁴⁾. Verbindungen dieses Typs werden z. Bsp. als Zwischenstufen bei einigen Reaktionen der Enamide angenommen⁵⁾. Vinyloge Acylimine 9 erhält man bei der Reformatski-Reaktion von Succinimiden mit Bromessigsäure-Bromessigester. Es ist anzunehmen, daß Acylimine 10 Zwischenstufen dieser Reaktion sind⁶⁾.



Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) W.L.F.Armarego und S.C.Sharma, Chem.Commun. 1969, 1466.
- 2) Von allen beschriebenen Verbindungen liegen befriedigende Analysen vor.
- 3) H.R.Müller und M.Seefelder, Liebigs Ann.Chem. 728, 88 (1969).
- 4) A.Warshawsky und D.Ben-Ishai, J.heterocycl.Chem. 6, 681 (1969);
Tetrahedron Letters (London) 1968, 541.
- 5) Siehe z. Bspl.: I.Felner, A.Fischli, A.Wick, M.Pesaro, D.Bormann,
E.L.Winnacker und A.Eschenmoser, Angew.Chem. 79, 863 (1967).
- 6) W.Flitsch und H.Peters, Tetrahedron Letters (London) 1968, 1475.
H.Peters, Dissertation, Münster 1968.