

# 3 - OXO - ISOINDOLE

H. D. Bartfeld, W. Flitsch und H. Peters

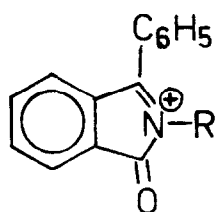
Organisch-Chemisches Institut der Universität

Münster

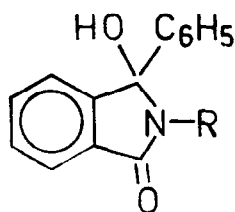
(Received in Germany 13 January 1970; received in UK for publication 26 January 1970)

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 führt <sup>1)</sup>.

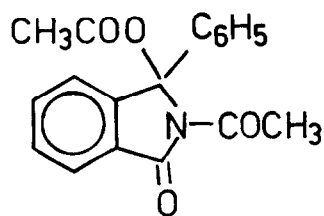
Wir haben 3-Oxo-isoindole 1 in Form ihrer Perchlorate oder Tetrafluoroborate aus 1-Hydroxy-1-phenyl-3-oxo-isoindolinen (2) durch Behandlung mit Bortrifluorid-Ätherat, Tritylperchlorat oder auch Perchlorsäure in Acetonitril erhalten können <sup>2)</sup>. Die IR-Spektren zeigen eine intensive Bande bei hohen Wellenzahlen (in Nujol 1a: 1780/cm; 1b: 1800, 1820/cm), die UV-Spektren zwei starke Absorptionen oberhalb von 300 mμ (in Schwefelsäure, 1a: λ<sub>max</sub> = 384 mμ (log ε = 4.19), 345 (4.23); 1b: λ<sub>max</sub> = 370 mμ (log ε = 4.15, Schulter), 345 (4.00)).



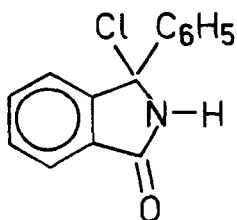
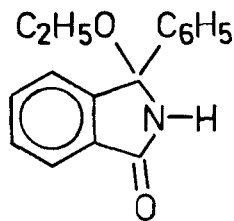
1 a: R = H  
b: R = CH<sub>3</sub>



2 a: R = H  
b: R = CH<sub>3</sub>



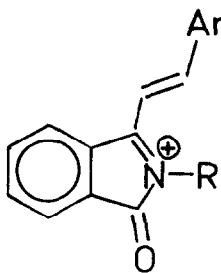
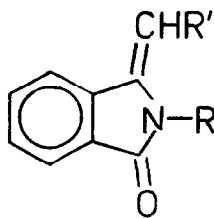
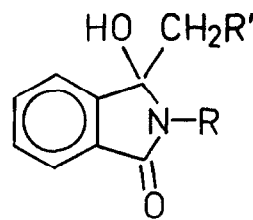
3

45

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

Die 3-Oxo-isoindole 1 sind sehr hydrolysenempfindlich und reagieren mit Wasser zu den Hydroxy-isoindolininen 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 <sup>3)</sup> durch Ehrlich-Reaktion der 1-Methylen-3-oxo-isoindoline (7, R' = H) oder der 1-Hydroxy-1-methyl-3-oxo-isoindoline (8, R' = H).

678

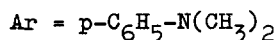
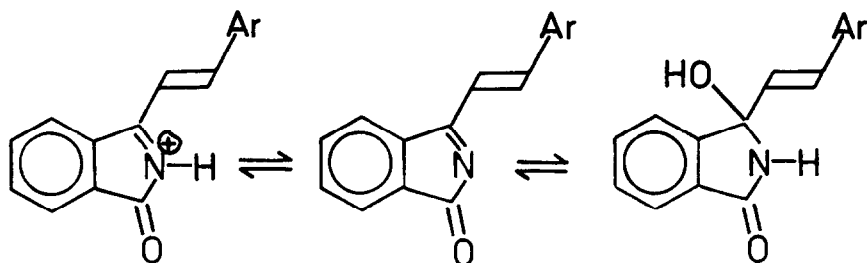
R = H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Ar = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

R' = H, -CH<sub>3</sub>, -CH=CH<sub>2</sub>

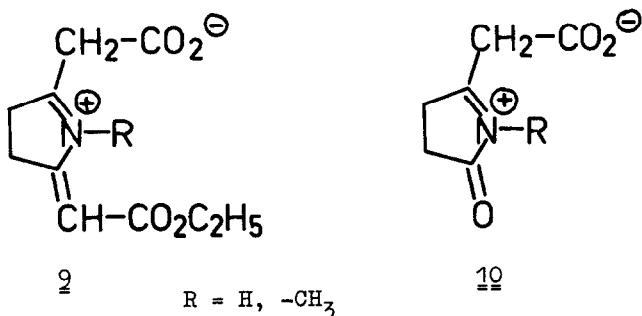
Eine Substitution an der Methyl- oder Methylengruppe ( $R' = -CH_3$  oder  $-CH=CH_2$  in 7 oder 8) verhindert die Reaktion.

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-phenalonen <sup>4)</sup>. Verbindungen dieses Typs werden z. Bspl. als Zwischenstufen bei einigen Reaktionen der Enamide angenommen <sup>5)</sup>. Vinyloge Acylimine 9 erhält man bei der Reformatski-Reaktion von Succinimiden mit Bromessigsäure-Bromessigester. Es ist anzunehmen, daß Acylimine 10 Zwischenstufen dieser Reaktion sind <sup>6)</sup>.



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.Comm. 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.