

WALTER RIED und WOLFGANG FASTABEND¹⁾Äthinierungsreaktionen, XIX²⁾Notiz über Monoanlagerungen von Acetylen an *N*-substituierte Phthalimide

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

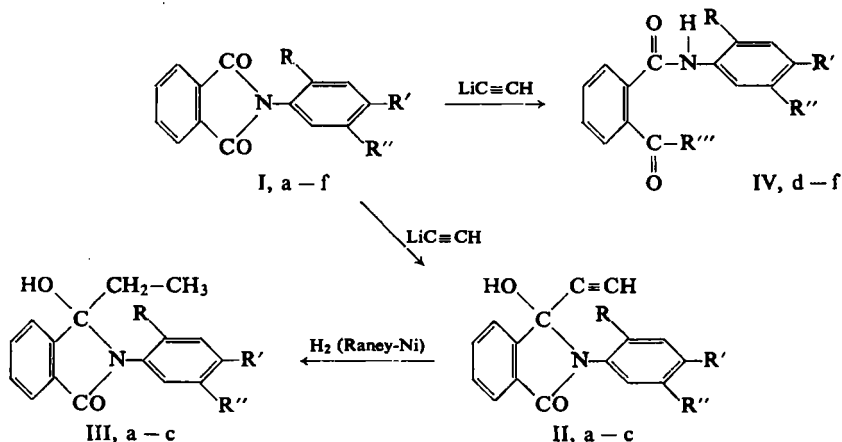
(Eingegangen am 1. Dezember 1961)

W. RIED und H. J. SCHMIDT³⁾ erhielten bei der Umsetzung von alicyclischen 1.2- bzw. 1.4-Diketonen mit Alkaliacetyliden Mono- und Dialkinole. Cyclische 1.3-Diketone ließen sich nicht äthinieren. Die Umsetzung von *o*- und *p*-Chinonen mit Acetyliden lieferte die entsprechenden Alkynyl-chindiole^{4,5)}.

In Weiterführung dieser Arbeiten untersuchten wir die Frage, inwieweit *N*-phenyl-substituierte Phthalimide (I) der Äthinierungsreaktion zugänglich sind und wie sich Substituenten im Phenylrest des *N*-Phenyl-phthalimids bei dieser Umsetzung auswirken.

Die Anlagerung des Acetylens erfolgt als nucleophile Addition an eine CO-Funktion des cyclischen Säureimids. Wir erhielten bei den in flüssigem Ammoniak vorgenommenen Umsetzungen der Phthalimide I, a–f, mit $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ nur Mono-alkinole (II, a–c) oder die ring-offenen Verbindungen IV, d–f. Dies bestätigt unsere Annahme von einem Einfluß des Substituenten im Phenylrest auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe.

Nach erfolgter Monoanlagerung zeigt das Alkinol die Struktur eines reinen tertiären Amids, das zu keiner weiteren Acetylenanlagerung mehr befähigt ist.

a: $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$ b: $\text{R} = \text{R}'' = \text{H}, \text{R}' = \text{CH}_3$ c: $\text{R} = \text{R}'' = \text{H}, \text{R}' = \text{OCH}_3$ d: $\text{R} = \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{H}, \text{R}''' = \text{NH}_2$ e: $\text{R} = \text{R}'' = \text{H}, \text{R}' = \text{NO}_2, \text{R}''' = \text{OH}$ f: $\text{R} = \text{R}'' = \text{H}, \text{R}' = \text{Phthalimido-}, \text{R}''' = \text{NH}_2$

1) W. FASTABEND, Teil der Diplomarb., Univ. Frankfurt a. M. 1961.

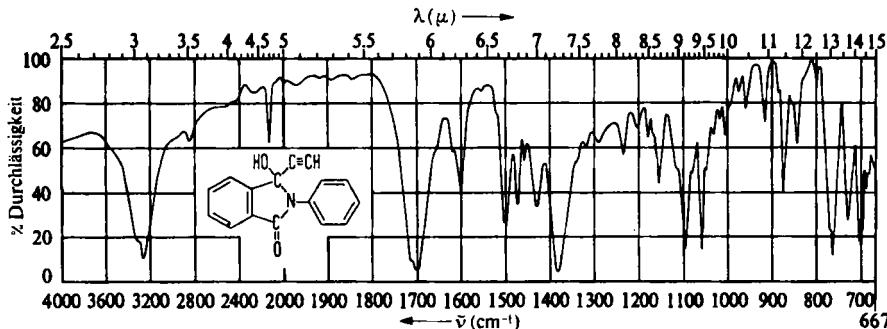
2) XVIII. Mittell.: W. RIED, W. DONNER und W. SCHLEGELMILCH, Chem. Ber. 94, 1051 [1961].

3) 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].

Das IR-Spektrum des Äthinierungsproduktes IIa sei wiedergegeben.



IR-Spektrum von 2-Phenyl-1-hydroxy-1-äthynyl-isoindolon-(3) (II a)
(fest, 1,5 mg in 250 mg KBr; Perkin-Elmer, Mod. 21)

Die *o*-Disubstitution ist bei 730/cm, die Monosubstitution bei 768 und die C=O-Amid-schwingung bei 1710/cm erkennbar. Ferner finden sich die Banden für die Acetylschwingung bei 2240/cm und für die Hydroxylgruppe bei 3250/cm.

Die erhaltenen Alkinole II, a–c, lassen sich in alkoholischer Lösung mit Raney-Nickel katalytisch hydrieren zu III, a–c.

Die *N*-phenyl-substituierten Phthalimide wurden analog der für das Phthalanil^{6,7)} gegebenen Vorschrift aus Phthalsäure und den substituierten Anilinen durch Erhitzen in Eisessig hergestellt. Die Schmelzpunkte stimmen mit den Lit.-Angaben überein.

Dem FONDS DER CHEMIE sei auch an dieser Stelle für die Förderung unserer Arbeit gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE ⁸⁾

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der *N*-phenyl-substituierten Phthalimide I, a–f

Das von J. TINGLE und H. G. CRAM beschriebene Verfahren zur Darstellung von Phthalanil wird analog zur Darstellung der am Phenylrest substituierten *N*-Phenyl-phthalimide angewandt^{6,7)}.

Es wird jeweils ein Mol *Phthalsäure* mit einem Mol des *substituierten Anilins* in Eisessig umgesetzt.

2. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der *N*-phenyl-substituierten Phthalimide mit Acetylen

In einem 1-*l*-Dreihalskolben werden in ungefähr 400 ccm flüssigem Ammoniak $\frac{1}{10}$ molare Mengen von Li oder Na gelöst. Anschließend wird *Acetylen* in nicht zu schwachem Gasstrom eingeleitet, bis sich der Kolbeninhalt entfärbt hat. Nachdem das trockene Amid in kleinen Portionen eingetragen ist, überläßt man das Reaktionsgemisch bei Kühlung auf -40 bis -45° unter ständigem Rühren etwa 12 Std. sich selbst. Darauf wird mit der für das eingesetzte Li-Acetylid berechneten Menge NH_4Cl neutralisiert. Man nimmt den Rückstand nach Abdampfen des Ammoniaks mit Äthanol auf. Das Addukt erhält man aus der alkohol. Lösung durch Einengen oder Versetzen mit Wasser. Aus Äthanol wird umkristallisiert.

Die *Hydrierung der Alkinole* erfolgt mit Raney-Nickel bei Raumtemperatur in alkohol. Lösung.

⁶⁾ J. TINGLE und H. G. CRAM, Amer. chem. J. 37, 598 [1900].

⁷⁾ TH. ZINCKE und THOM. COOKSEY, Liebigs Ann. Chem. 255, 375 [1889].

⁸⁾ Die angegebenen Schmp. sind nicht korrigiert.

Tab. 1. Aus den Säureimiden I, a—c, erhaltene Alkinole II, a—c

Verbindung	Eigenschaften	Schmp.°C	Stdn.	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber.	Gef.
2-Phenyl-1-hydroxy-1-äthynyl- isindolon-(3) (IIa)	gelb-orange Kristalle aus Äthanol	172	20	51	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ (249.2)	C 77.09 H 4.45 N 5.62	77.17 4.30 5.35
2-[p-Tolyl]-1-hydroxy-1-äthynyl- isindolon-(3) (IIb)	farblose Kristalle aus Äthanol	155	11	61	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ (263.2)	C 77.55 H 4.98 N 5.32	77.44 5.01 5.40
2-[4-Methoxy-phenyl]-1-hydroxy- 1-äthynyl-isindolon-(3) (IIc)	farblose Nadeln aus Äthanol	160—162	10	63	C ₁₇ H ₁₃ NO ₃ (279.2)	C 73.11 H 4.69	72.68 4.90

Tab. 2. Hydrierungsprodukte III, a—c, gewonnen durch katalyt. Hydrierung der Alkinole II, a—c

Verbindung	Eigenschaften	Schmp.°C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber.	Gef.
2-Phenyl-1-hydroxy-1-äthyl- isindolon-(3) (IIIa)	farblose Nadeln aus Äthanol	162	86	C ₁₆ H ₁₅ NO ₂ (253.2)	C 75.87 H 5.97	75.95 5.75
2-[p-Tolyl]-1-hydroxy-1-äthyl- isindolon-(3) (IIIb)	farblose Nadeln aus Äthanol	139	58	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ (267.3)	C 76.38 H 6.41	76.50 6.35
2-[4-Methoxy-phenyl]-1-hydroxy-1-äthyl- isindolon-(3) (IIIc)	farblose Nadeln aus Äthanol	152	80	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃ (283.3)	C 72.06 H 6.05	71.63 5.94

Tab. 3. Phthalsäurederivate IV, d—f, gewonnen durch Umsetzung der Säureimide I, d—f, mit LiC ≡ CH

Verbindung	Eigenschaften	Schmp.°C	Ausb. % d. Th.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber.	Gef.
Phthalsäureamid-[mono-(2,5-dimethyl-anilid)] (IV d)	Nadeln aus Äthanol	217	80	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ (268.3)	C 71.62 H 6.01 N 10.44	71.54 5.74 10.46
Phthalsäure-[mono-(4-nitro-anilid)] (IV e)	gelbe Kristalle aus Äthanol	185	10	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₅ (286.2)	C 58.74 H 3.52	60.10 3.50
N-[4-(2-Carbamoyl-benzoylamino)-phenyl]- phthalimid (IV f)	gelbe Blättchen aus Äthanol/Petroläther	188	39	C ₂₂ H ₁₅ N ₃ O ₄ (385.3)	C 68.56 H 3.92	68.15 4.40