

Richard R. Schmidt

3-Formylmethylen-phthalimidin und Derivate¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 29. Juli 1970)



Durch eine neuartige Vilsmeier-Formylierung kann das 3-Methylen-phthalimidin (**4**) in das Imoniumsalz **5** bzw. in das freie 3-Formylmethylen-phthalimidin (**6**) übergeführt werden. **5** und **6** liefern die Kondensationsprodukte **7–10**.

3-(Formylmethylene)phthalimidine and Derivatives¹⁾

The formylation of 3-methylenephthalimidine (**4**) according to a new Vilsmeier procedure yields the imonium salt **5** or the free 3-(formylmethylene)phthalimidine (**6**). **5** and **6** undergo condensation reactions to give **7–10**.



Die kürzlich beschriebene Synthese *N*-substituierter 3-Formylmethylen-phthalimidine (**1**)^{2,3)} ist Anlaß, über eigene Versuche zur Herstellung des unsubstituierten 3-Formylmethylen-phthalimidins (**6**) und einiger seiner Reaktionen zu berichten.

Das Tautomerie-Gleichgewicht *N*-Acyl-azomethin (**2**)/*N*-Acyl-enamin (**3**) liegt im Fall des 3-Methylen-phthalimidins (**4**) ganz auf Seiten des *N*-Acyl-enamins⁴⁾. Das *N*-unsubstituierte **4** läßt sich überraschenderweise ebenso wie *N*-substituierte *N*-Acyl-enamine^{2,5)} am β -C-Atom elektrophil substituieren. Die Formylierung von **4** nach *Vilsmeier-Haack* mit dem Dimethylformamid-Cyanurchlorid-Komplex⁶⁾ bei 0° in überschüssigem Dimethylformamid führte zum Imonium-Salz **5**, das als Perchlorat isoliert wurde. Bereits beim Erhitzen in Wasser wurde **5** quantitativ zu **6** hydrolysiert. **5** und **6** bildeten mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin das entsprechende Hydrazon **7**. Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf **6** wurde das Azin **8** erhalten, das mit zwei Molekülen Wasser kristallisiert, die nach dem NMR- und UV-Spektrum (s. Tab.) nicht chemisch gebunden sind. Durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von **5** in Dimethylformamid wurde eine tiefblaue, schwerlösliche Verbindung erhalten, der nach Analyse und Spektrum die Struktur des vinylogenen Amidins **9** zukommt. Die Einwirkung des CH-aciden 3-Phenyl-isoxazolons-(5) auf **5** in Acetanhydrid führte zu dem Merocyanin **10**.

¹⁾ *N*-Acylierte Azomethine, III; — II. Mittel.: R. R. Schmidt und E. Schlipf, Chem. Ber. **103**, 3783 (1970), vorstehend.

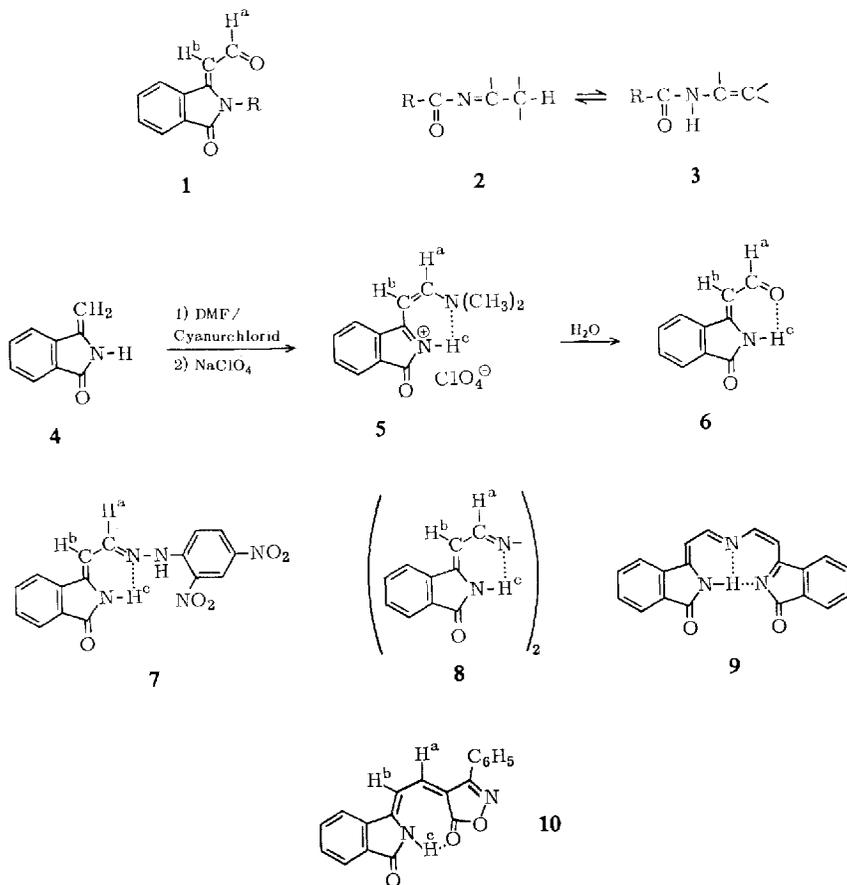
²⁾ H. R. Müller und M. Seefelder, Liebigs Ann. Chem. **728**, 88 (1969).

³⁾ W. Flitsch und H. Peters, Chem. Ber. **103**, 805 (1970).

⁴⁾ C. E. Dent, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1.

⁵⁾ H. Baumann, G. Hansen, H. R. Müller und M. Seefelder, Liebigs Ann. Chem. **717**, 124 (1968).

⁶⁾ R. R. Schmidt, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1962.



Spektroskopische Daten der Verbindungen 5–10

Verbindung	λ_{\max} (in nm) (lg ϵ)	Lösungsmittel	NMR-Signale in DMSO- d_6 (in τ) ^{a)}			
			H ^a	H ^b	H ^c	J_{ab} [Hz]
5	433 (4.67)	Methanol	1.23 ^{b)} (2)	3.33 ^{b)} (2)	-1.70 ^{b)}	11.6 ^{b)}
6			-0.18 (2)	3.74 (2)	-1.76	8.0
7	425 (3.78) 400 (3.83)	Methanol	1.36 (2)	3.60 (2)	-0.84	9.5
8	490 (4.17) 432 (4.00)	Methanol	1.06 (2)	3.36 (2)	-1.38	10.2
9	625 (3.39) 540 (3.77)	DMF	—	—	—	—
10	—	—	1.3–2.5 (m)		-2.18	—

a) Multiplizität in runder Klammer; TMS innerer Standard.

b) In Trifluoressigsäure.

Aus der Lage der NH-Signale im NMR-Spektrum (s. Tab.) ist zu schließen, daß die N-unsubstituierten Phthalimidin-Derivate **5**–**10** in der *cis*-Form³⁾ vorliegen. UV-Daten der Verbindungen **5**–**10** sind ebenfalls in der Tab. zusammengefaßt.

Herrn Prof. Dr. H. Bredereck danke ich für die Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe. — Frau G. Falkner sei für die Mithilfe bei der Durchführung der Versuche gedankt.

Beschreibung der Versuche

1) 3-[2-Dimethylamino-vinyl]-pseudoisindolon-(1)-hydroperchlorat (**5**): 7.4 g (40 mMol) Cyanurchlorid wurden bei 0° in 25 ccm absol. DMF eingetragen und dazu unter Rühren eine Lösung von 2.90 g (20 mMol) 3-Methylen-phthalimidin (**4**)⁴⁾ in 40 ccm DMF getropft. Nach 1 Stde. goß man in 200 ccm Eiswasser und fällte das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Natriumperchlorat aus. Ausb. 5.35 g (89%) bleifarbene Kristalle vom Schmp. 280–283°.

$C_{12}H_{13}N_2OClO_4$ (300.7) Ber. C 47.93 H 4.36 N 9.31 Gef. C 48.07 H 4.39 N 9.05

2) 3-Formylmethylphenylphthalimidin (**6**): 4.80 g (16 mMol) aus absol. Acetonitril umkristallisiertes **5** wurden in Wasser mit Aktivkohle aufgekocht und aus dem wäßrigen Filtrat **6** durch Kristallisation erhalten. Zur Ausbeuteverbesserung wurde die Aktivkohle noch zweimal mit wenig Wasser ausgekocht. Ausb. 2.30 g (84%) farblose Nadeln, Schmp. 210°.

$C_{10}H_7NO_2$ (173.2) Ber. C 69.36 H 4.07 N 8.09 Gef. C 69.49 H 4.06 N 7.92

3) 3-[2-(2,4-Dinitro-phenylhydrazono)-äthyliden]-phthalimidin (**7**): Durch Umsetzung von **5** oder **6** mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin nach Shriner-Fuson⁷⁾ wurde **7** mit 87 bzw. 82% Ausb. erhalten. Schmp. 327°.

$C_{16}H_{11}N_5O_5$ (353.3) Ber. C 54.39 H 3.14 N 19.83 Gef. C 54.50 H 3.37 N 20.05

4) Phthalimidinyliden-(3)-acetaldehyd-azin (**8**): 0.52 g (3 mMol) **6** wurden in ein Gemisch aus 0.05 g 92proz. Hydrazinhydrat und 60 ccm Eisessig eingerührt. Nach 10 Stdn. wurden auf Zusatz von 20 ccm Wasser orangefarbene Kristalle erhalten. Aus DMF/H₂O 0.45 g (80%); Schmp. 286–288°.

$C_{20}H_{14}N_4O_2 \cdot 2H_2O$ (378.4) Ber. C 63.48 H 4.80 N 14.81 Gef. C 64.35 H 4.92 N 15.00

5) 3-[2-(2-Phthalimidinyliden-(3)-äthylidenamino)-vinyl]-pseudoisindolon-(1) (**9**): In eine Lösung aus 3.01 g (10 mMol) **5** in 60 ccm DMF wurde bei Raumtemp. Ammoniak eingeleitet. Das gebildete, schwerlösliche, tiefblaue **9** wurde nach 30 Min. abfiltriert und mit Äthanol ausgekocht. Ausb. 1.08 g (66%); Schmp. >360°.

$C_{20}H_{13}N_3O_2$ (327.3) Ber. C 73.38 H 4.00 N 12.84 Gef. C 73.21 H 4.30 N 12.42

6) 3-[2-(5-Oxo-3-phenyl-isoxazolinylden-(4))-äthyliden]-phthalimidin (**10**): Eine Lösung von 1.50 g (5 mMol) **5** und 0.89 g (5.5 mMol) 3-Phenyl-isoxazolone-(5) in 16 ccm Acetanhydrid wurde 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 1.50 g (95%) orangefarbene Kristalle abfiltriert. Zur Analyse wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 262–264° (Zers.).

$C_{19}H_{12}N_2O_3$ (316.3) Ber. C 72.14 H 3.82 N 8.66 Gef. C 72.01 H 3.98 N 8.92

⁷⁾ R. L. Shriner und R. C. Fuson, The Systematic Identification of Organic Compounds, S. 171, John Wiley and Sons, Inc., New York 1948.