

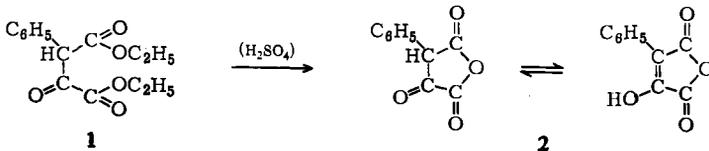
Walter Ried und Günter Isenbruck¹⁾

Notiz über Methoxy-phenyl-maleinsäureanhydrid und seine Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin

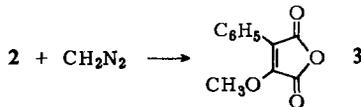
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 14. Juli 1971)

Das Hydroxy-phenyl-maleinsäureanhydrid (**2**) ist bekannt²⁾. Seine Synthese gelang *Bougault* durch Zugabe von konz. Schwefelsäure zum Phenylxolessigsäure-diäthylester (**1**)³⁾.

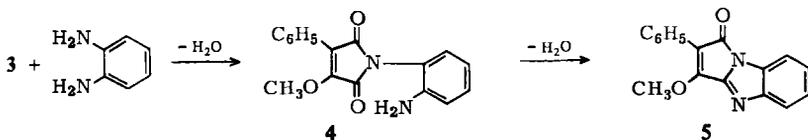


Die bisher bekannten Reaktionen von **2** bestehen in Umsetzungen mit Aminen⁴⁾, die zu Brenztraubensäureamiden führen. Die noch nicht durchgeführte Methylierung von **2** mit Diazomethan ergibt Methoxy-phenyl-maleinsäureanhydrid (**3**), das als Ausgangsprodukt für eine unabhängige Synthese von **5** dient.



Das IR-Spektrum von **3** zeigt die Banden der C=O-Valenzschwingung eines cyclischen Anhydrids bei 1830 (mittel) und 1760/cm (stark), außerdem die Bande der C=C-Valenzschwingung bei 1630/cm. Es ähnelt — über den ganzen Bereich von 400 bis 4000/cm — dem des Diphenylmaleinsäureanhydrids sehr stark.

Aus **3** und *o*-Phenylendiamin gelingt die unabhängige Synthese des 3-Methoxy-2-phenyl-1*H*-pyrrolo[1.2-*a*]benzimidazol-ons-(1) (**5**)⁵⁾. Sie führt über die Stufe des Maleinsäureimidderivates **4**, das in der Schmelze unter Wasseraustritt zu **5** cyclisiert.



Im IR-Spektrum von **4** liegen die beiden Banden der C=O-Valenzschwingung des Fünf-ringimids bei 1770 (mittel) und 1710/cm (stark); die Lage der C=C-Valenzschwingung ist unverändert.

¹⁾ G. Isenbruck, Teil der Dissertation, Univ. Frankfurt a. M., 1971.

²⁾ N. Bougault, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **159**, 745 (1914).

³⁾ W. Wislicenus, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 591 (1887).

⁴⁾ N. Bougault, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **162**, 761 (1917).

⁵⁾ W. Ried und G. Isenbruck, Chem. Ber. **105**, 337 (1972), vorstehend.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt, sie sind nicht korrigiert.

a) *Methoxy-phenyl-maleinsäureanhydrid* (**3**): 1.9 g (10 mMol) *Hydroxy-phenyl-maleinsäureanhydrid* (**2**) löst man in 40 ccm absol. THF und läßt bei Raumtemp. 35 ccm einer ätherischen *Diazomethan*-Lösung (= 35 mMol CH₂N₂) zutropfen, wobei lebhafte Gasentwicklung und Erwärmung erfolgt; die Reaktionslösung darf nicht länger als 1 Stde. gerührt werden, da sonst Verharzung eintritt. Nach dem Zersetzen des unumgesetzten Diazomethans mit einigen Tropfen Eisessig wird die gelbe Lösung eingeeengt und **3** mit n-Hexan ausgefällt. Aus Äther/n-Hexan blaßgelbe Nadeln, Ausb. 1.5 g (75%), Schmp. 114°.

C₁₁H₈O₄ (204.2) Ber. C 64.70 H 3.95 Gef. C 64.75 H 4.15

b) *N*-[2-Amino-phenyl]-methoxy-phenyl-maleinimid (**4**): 408 mg (2 mMol) **3** und 250 mg (2 mMol) *o*-Phenylendiamin werden in 40 ccm Äthanol gelöst und unter Rühren 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt, anschließend gibt man in der Hitze tropfenweise Wasser bis zur Trübung zu. Beim Abkühlen kristallisiert **4** in langen, gelben Nadeln aus und kann erneut aus Äthanol/H₂O umkristallisiert werden. Ausb. 550 mg (93%), Schmp. 180°.

C₁₇H₁₄N₂O₃ (294.3) Ber. C 69.37 H 4.80 N 9.52 Gef. C 69.38 H 4.87 N 9.41

c) *3-Methoxy-2-phenyl-1H-pyrrolo[1.2-a]benzimidazol-on-(1)* (**5**): 294 mg (1 mMol) **4** erhitzt man im Reagensglas etwa 1/2 Stde. auf 180–190°; die klare rote Schmelze wird in Benzol aufgenommen und durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel gereinigt. Die nach Einengen der ersten Fraktion ausfallenden orangefarbenen Kristalle sind **5**⁵ (Vergleich über Schmp., IR- und UV-Spektrum), Ausb. 20 mg (7%).

[279/71]