

DARSTELLUNG UND REAKTIONEN VON 1,3-BIS-TRIMETHYLSILYLOXY-
ISOBENZOFURANEN UND -ISOINDOLEN

T.Troll* und G.W.Ollmann

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

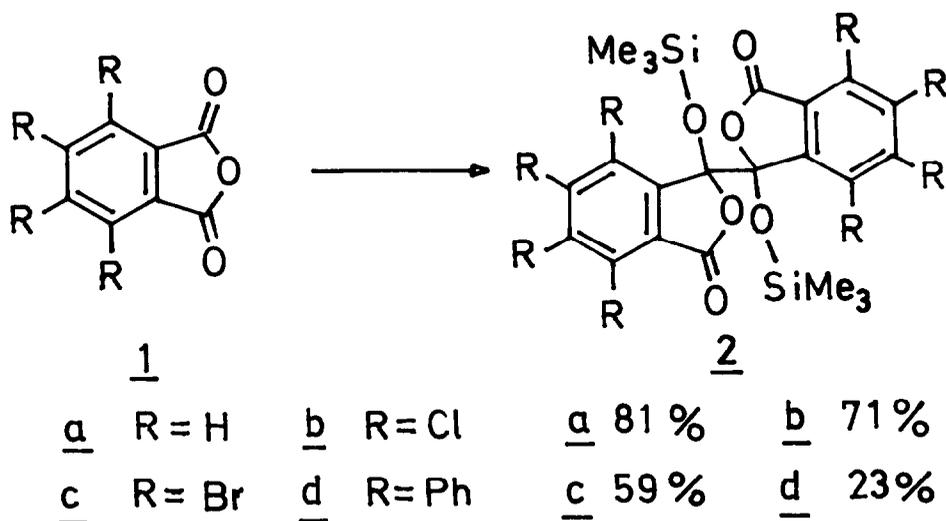
Abstract - 1,3-Bis-trimethylsilyloxy substituted isobenzofurane (isolated as dimer 3) and isoindoles (isolated as addition products with maleic imide and dibenzoyl ethene) could be prepared by the electrochemical reduction of substituted phthalic anhydrides and phthalic imides in the presence of chlorotrimethylsilane.

Isobenzofurane und Isoindole mit zwei Donorsubstituenten in 1,3-Position sind bisher nicht bekannt. Für monoalkoxysubstituierte Derivate gibt es einige wenige Beispiele¹⁻⁵. In dieser Arbeit wird eine einfache Synthese von Verbindungen dieses Typs über die elektrochemische Reduktion von Phthalsäureanhydriden und -imiden in Gegenwart von Chlortrimethylsilan beschrieben.

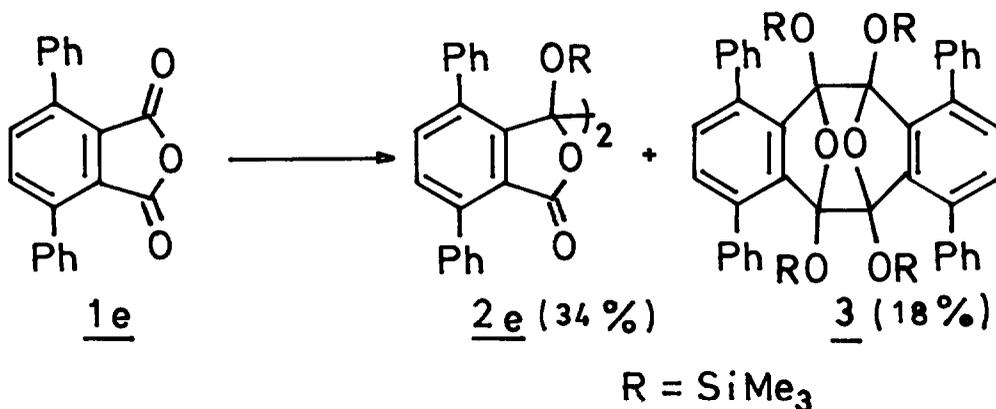
Die Phthalsäureanhydride 1a - e werden unter aprotischen Bedingungen unter Aufnahme eines Elektrons im Bereich zwischen -0.7 bis -1.2 V (gegen SCE) reduziert. Aus der Reversibilität der Reduktionsstufen (cyclische Voltammogramme) läßt sich ableiten, daß die Stabilität der entsprechenden Radikalanionen in der Reihenfolge 1d > 1e > 1b, 1c > 1a abnimmt.

Präparative Reduktionen von 1a - d in wasserfreiem Acetonitril/Et₄NCl an einer Hg-Kathode in Gegenwart von überschüssigem Chlortrimethylsilan führten zu den Diphthallylsäurelactonethern 2a - d in den angegebenen Reinausbeuten. Das Produkt 2a bestand aus nur einem der beiden möglichen Diastereomeren, während die Rohprodukte von 2b - d beide Stereoisomere (D.L und meso) in unterschiedlichen Verhältnissen enthielten (jeweils zwei Singulets für Trimethylsilylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum; 2a: Schmp. 225-228°C; IR: $\bar{\nu}$ 1775; NMR: δ -0.30 (s, 18 H); 7.7-8.1 (m, 8 H)).

Die reduktive Silylierung von Thiophthalsäureanhydrid führte ebenfalls zu dem zu 2 analogen Produkt in 69 % Reinausbeute. Als Nebenprodukte (unter 10 %) traten bei allen Reaktionen noch Hydroxyphthalid, Trimethylsilyloxyphthalid und Biphthallyliden auf.

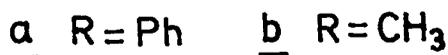
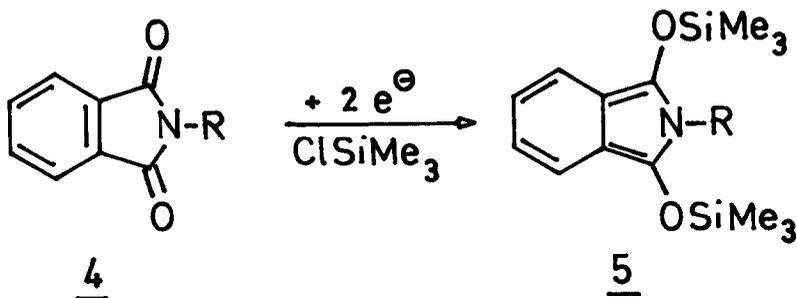


Ausgehend von 3,6-Diphenylphthalsäureanhydrid 1e wurde neben 2e das Produkt 3 (Schmp. 322-324°C; NMR: δ -0.19 (s, 36 H); 7.33-8.26 (m, 24 H)) isoliert, das über 1,3-Bis-trimethyl-silyloxy-4,7-diphenylisobenzofuran als Zwischenstufe entstanden sein muß. Eine elektrochemische Cyclisierung von 2e zu 3 kann ausgeschlossen werden, da 2e beim angelegten Potential nicht reduziert wird.



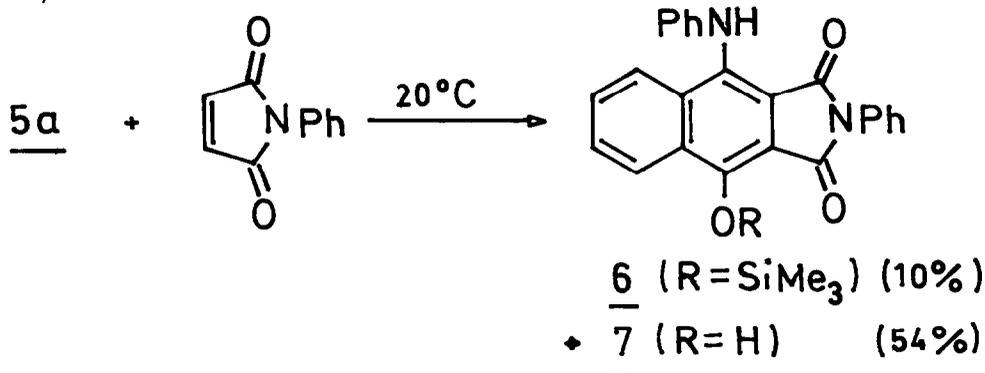
Ausgehend von N-Phenylphthalimid 4a entstand unter allen Bedingungen unter Aufnahme von ca. 2 F/mol das 1,3-Bis-trimethylsilyloxy-isoindol 5a, während 5b nur dann das Hauptprodukt darstellte, wenn die Elektrolyse von 4b in Gegenwart der etwa 10-fachen Menge an Chlortrimethylsilan durchgeführt wurde. Die Reduktion von 4b in Gegenwart äquivalenter Mengen an Chlortrimethylsilan oder in Gegenwart von Dimethylsulfat führte zu den zu 2 analogen Dimeren.

Die Isoindol-Derivate 5a,b sind in Lösung bei Raumtemperatur und unter Schutzgas stabil, konnten jedoch bisher nicht isoliert werden. Kürzlich wurde die Bildung eines Dianions bei der Reduktion von 4b mit Lithium in flüssigem

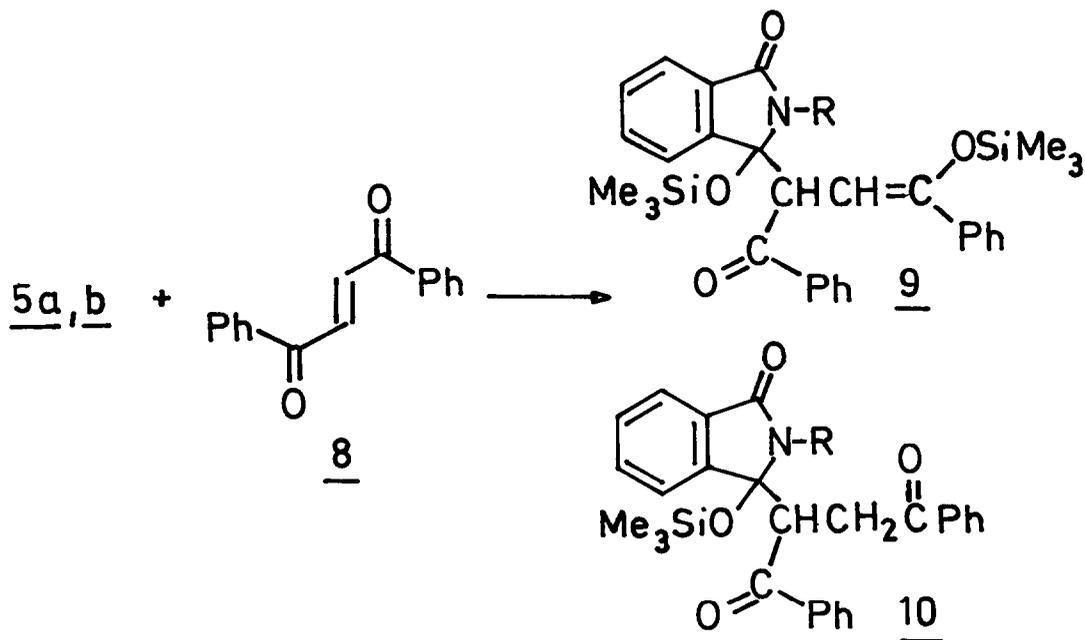


Ammoniak beschrieben⁴. Alkylierung und Silylierung führten jedoch unter diesen Bedingungen nicht zu den entsprechend substituierten Isoindolen. Die Bildung von 5a und 5b unter unseren Bedingungen konnte eindeutig über die Produkte der Umsetzung mit Dienophilen nachgewiesen werden.

Zugabe von N-Phenylmaleinimid zur Lösung von z.B. 5a nach Ende der Elektrolyse führte zu den bereits aromatisierten Addukten 6 und 7. Die primären Cycloaddukte konnten nicht gefaßt werden (6: Schmp. 220–221°C; IR: $\bar{\nu}$ 3340, 1750, 1700; NMR: δ 0.48 (s, 9 H); 6.83–8.50 (m, 15 H); 7: Schmp. 211°C; IR $\bar{\nu}$ 3420, 3340, 1730, 1690; NMR: δ 6.38–8.47 (m)).



Die Reaktionen der elektronenreichen Isoindole mit Dibenzoyl-ethen führten ausschließlich zu MICHAEL-Addukten. Die Umsetzung von 5a mit 8 ergab 9 (R = Ph; isoliert in 51 % Ausbeute bezogen auf eingesetztes 4a; 9: Schmp. 108–109°C; IR: $\bar{\nu}$ 1710, 1680, 1650). Befand sich in der Lösung noch überschüssiges Chlortrimethylsilan, so isolierte man nach hydrolytischer Aufarbeitung 10 (R = Ph). 9 ist gegen Wasser stabil, wird jedoch rasch durch verd. HCl zu 10 hydrolysiert. Charakteristisch für 9 ist das Auftreten eines AB-Spektrums der beiden benachbarten Protonen (-CH=CH-) im ¹H-NMR (9, R = Ph: NMR δ -0.30 (s, 9 H); -0.20 (s, 9H); 4.64 (d, J = 10 Hz), 5.50 (d, J = 10 Hz); 7.4–8.3 (m, 19 H)), während 10 ein ABX-Teilspektrum für die aliphatischen Protonen aufweist (10, R = Ph: Schmp. 165–166°C; IR: $\bar{\nu}$ 1716, 1685; NMR δ -0.38



(s, 9 H); 2.66 (dd, $J_{AB} = 18$, $J_{AX} = 2.7$ Hz); 3.38 (dd, $J_{BX} = 11.0$ Hz); 4.91 (dd, $J_{AX} = 2.7$, $J_{BX} = 11.0$ Hz); 7.37–8.08 (m, 19 H).

Die Umsetzung von 5b mit 8 führte zu 10 (R = CH₃) in 27 % Reinausbeute, bezogen auf eingesetztes N-Methylphthalimid.

Weitere substituierte Isoindol-Derivate konnten über die elektrochemische Reduktion von N-Phenyl-3,6-diphenyl-phthalimid und N-Methyl-3,6-diphenylphthalimid in Gegenwart von Chlortrimethylsilan dargestellt werden.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für eine finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- (1) L. Contreras, C.E. Slemon und D.B. MacLean, *Tetrahedron Lett.* 4237 (1978).
- (2) L. Contreras und D.B. MacLean, *Can. J. Chem.* 58, 2573 (1980); 58, 2580 (1980).
- (3) M. Hamaguchi und T. Ibata, *Chem. Lett.* 287 (1976).
- (4) G.A. Flynn, *Chem. Commun.* 862 (1980).
- (5) R. Kreher und H. Hennige, *Tetrahedron Lett.* 1911 (1973).

(Received in Germany 15 May 1981)