THERMOLYSE VON ISATIN MITTELS EINES CO2-LASERS

H. Karpf und H. Junek

Institut für Organische Chemie der Universität Graz Abteilung für Organische Chemie I, A-8010 Graz, Austria

Die geringe Achromasie der Strahlung eines Lasers ermöglicht die Resonanz spezifischer Molekülschwingungen mit der Frequenz des eingestrahlten Laserlichtes. Die Strahlung eines CO₂-Lasers macht es daher möglich, Reaktionen mit infrarotem Licht auszulösen. Außerdem legt die Wellenlänge dieses Lasers den Gedanken nahe, die thermische Wirkung dieser Strahlungsquelle auszunutzen [1]. Ein CO₂-Laser bringt außerdem dadurch Vorteile, als eine kontaktfreie Einwirkung thermischer Energie von hoher Konstanz möglich ist und sehr schnell hohe Temperaturen erreichbar sind.

Für die vorliegenden Thermolyse-Versuche erschien uns Isatin (I) als geeignetes Ausgangsmaterial, da sich hier eine Absorptionsbande mit der Hauptlinie eines CO_2 -Lasers (Hauptlinie: 10,6 µm) überlappt und damit gewährleistet ist, daß eine intensive Wechselwirkung zwischen Licht und Substrat stattfindet. Außerdem haben umfangreiche thermische Pyrolyseversuche [2,3] gezeigt, daß sich Isatin bei Temperaturen von $500-900^{\circ}$ bei 10^{-2} Torr unter CO-Verlust zu Cyanocyclopentadien umlagert.

Zur Thermolyse mittels CO2-Laser werden 0,5 g Isatin (I) in eine senkrecht ste-

hende Glasküvette eingebracht und mit einem NaCl-Fenster abgedeckt. Über ein Spiegelsystem wird senkrecht von oben bei Normaldruck und Normalatmosphäre 120 sec eingestrahlt (Laserleistung: 65 Watt continous wave, Strahldurchmesser: 15 mm). Der Rückstand wird in einem Benzol-Aceton-Gemisch (4:1) aufgenommen und mittels Adsorptions-Säulenchromatographie an Kieselgel-Fertigsäulen (MERCK) mit dem Lösungsmittel als Laufmittel aufgetrennt. Als Hauptfraktion erhält man neben großen Mengen nicht umgesetzten Ausgangsmaterials in geringer Ausbeute eine Substanz, die aus gelben Nadeln vom Schmp. 258° besteht.

IR(KBr): 1780 s, 1750 s, 1725 (C=0), 1610 (C=N) cm $^{-1}$; UV-VIS (MeOH): $\lambda_{\rm max}$ (log ϵ): 245 (4,55), 310 (3,8), 390 (3,7); MS (m/e, %): 248 (100), 220 (57), 192 (64), 164 (35), 144 (18), 130 (18). In Verbindung mit den entsprechenden C, H, N-Analysenwerten und einer Molmasse von 248 ergibt sich dabei eine Summenformel von $C_{15}H_8N_2O_2$. Mit dieser Zusammensetzung werden in der Literatur zwei isomere Verbindungen beschrieben, die als Folgeprodukte von Isatin aufgefaßt werden können [4,5,6]. Sie werden durch Oxidation von Isatin mit KMnO $_4$ bzw. durch Kondensation von Anthranilamid und Phthalsäureanhydrid dargestellt. Die isolierte Hauptfraktion aus der Laserpyrolyse ist dabei identisch mit dem von Friedlaender und Roschdestwensky oxidativ erhaltenen 6,12-Dihydroindolo [2,1-b]-chinazolin-6,12-dion (II) [5].

Über den Mechanismus der Bildung von II aus zwei Molekülen I kann derzeit keine Aussage getroffen werden, es sei jedoch auf die Interpretation des Reaktionsverlaufes der thermischen Pyrolyse von Isatin [2,3] im Sinne eines radikalischen Mechanismus verwiesen. Formal kommt es zur Abspaltung von CO und H₂O.

Literatur und Fußnoten:

- [1] N.E. Vanderborgh und W.T. Ristau, Internat. Laboratory May-Juni, 21 (1977).
- [2] W.D. Crow und C. Wentrup, Chem. Commun., 1026 (1968).
- [3] C. Wentrup, Chimia 31, 258 (1977).
- [4] P. Friedlaender und N. Roschdestwensky, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1843 (1915).
- [5] G. Heller, Ber. dtsch. chem. Ges. <u>52</u>, 437 (1919).
- [6] M. Kurihara, J. Org. Chem. 34, 2123 (1969).
- + H. Karpf, dzt. Institut f. Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Stiftstrasse 34-36, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr, Germany