

Richard R. Schmidt und Eberhard Schlipf

## Synthese und Reaktionen von Pseudoisindolon-(1)- und 2-Aza-phenalenon-Säureaddukten<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 29. Juli 1970)

Die Synthese des 3-Chlor-phthalimidins (**8**) liefert einen bequemen Zugang zum antiaromatischen Pseudoisindolon-(1)-hydrohexachloroantimonat (**4a**). Das entsprechende aromatische 2-Aza-phenalenon-hydroperchlorat (**6**) kann bei der Einwirkung von wäßriger Perchlorsäure auf das Pseudonaphthaldehydsäureamid **17** erhalten werden. Die Elektrophilie von **4a** und **6** bzw. entsprechender Vorstufen gegenüber nucleophilen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen wird untersucht.

### Synthesis and Reactions of Acid Adducts of Pseudoisindol-1-one and 2-Azaphenalenone<sup>1)</sup>

The successful preparation of 3-chlorophthalimidine (**8**) allows the synthesis of the antiaromatic pseudoisindol-1-one hydrohexachloroantimonate (**4a**). The corresponding aromatic 2-azaphenalenone hydroperchlorate (**6**) is prepared by treatment of pseudonaphthaldehydic acid amide **17** with aqueous perchloric acid. The electrophilicity of **4a** and **6** towards nucleophilic carbon and nitrogen compounds is investigated.

$\beta$ -Cyansubstituierte *N*-acylierte Azomethine (**1**) bzw. die entsprechenden tautomeren Enamide (**2**) wurden von uns säurekatalysiert in Pyrimidine übergeführt<sup>2)</sup>. Dieser Reaktionstyp wurde mit Erfolg auch auf die Herstellung anderer heterocyclischer Systeme angewandt<sup>3,4)</sup>.

Die cyclischen *N*-acylierten Azomethine **3a** und **5** bzw. ihre Säureaddukte **4a** und **6** sind in theoretischer und praktischer Hinsicht von Interesse:

1) Das Pseudoisindolon-(1) (**3a**) ist azalog zum antiaromatischen instabilen Indenon-(1)<sup>5,6)</sup>; das unsubstituierte **3a** bzw. sein Salz **4a** sollten deshalb besonders reaktive Moleküle sein. Im Gegensatz dazu ist **5** azalog zum aromatischen und bekanntlich stabilen Phenalenon<sup>5,7)</sup>. **5** bzw. sein Salz **6** sollten deshalb sehr viel leichter als **3a** zugänglich sein.

<sup>1)</sup> *N*-Acylierte Azomethine, II; — I. Mitteil. siehe I. c.<sup>2)</sup>

<sup>2)</sup> R. R. Schmidt, Chem. Ber. 98, 346 (1965).

<sup>3)</sup> F. Johnson und R. Madroñero, Advances heterocycl. Chem., Bd. 6, S. 124f. und S. 128f., Academic Press, New York-London 1966.

<sup>4)</sup> G. Simchen, Angew. Chem. 78, 674 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 663 (1966); Chem. Ber. 103, 389 (1970).

<sup>5)</sup> A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory, S. 272 und 358, John Wiley and Sons Inc., New York-London 1961.

<sup>6)</sup> R. Breslow, Chem. in Britain 4, 100 (1968); dort weitere Literatur.

<sup>7)</sup> S. Hünig und E. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 732, 7 (1970).

2) Die hohe elektrophile Reaktivität *N*-acylierter Azomethine<sup>8,9)</sup> macht **3a** und **5** bzw. entsprechende Vorstufen zu geeigneten reaktiven Zwischenprodukten für die Synthese in 3-Stellung substituierter Derivate von **3a** und **5**.

Mitteilungen von *Bartfeld*, *Flitsch* und *Peters*<sup>10)</sup> über die Synthese von **4b** und von *Warsawsky* und *Ben-Ishai*<sup>11)</sup> über eine auf anderem Wege durchgeführte Synthese von **6** sind Anlaß, über die Herstellung von **4a** und **6** und deren ausgezeichnete elektrophile Reaktivität zu berichten\*).

### Pseudoisindolon-(1)-Derivate

Versuche, aus 3-Hydroxy-phthalimidin (**7**)<sup>12)</sup> durch Wasserabspaltung zu **3a** zu gelangen, wurden schon von *Dunet* und *Willemart*<sup>13,14)</sup> durchgeführt. In allen Fällen wurden jedoch Dimerisierungsprodukte wie  $\beta$ -Isoindigo oder andere Verbindungen unsicherer Struktur erhalten. Ein solches Dimeres ist **9**, das durch Behandlung von **7** mit Thionylchlorid gebildet werden soll<sup>13,14)</sup>. Durch Verwendung von Phosphor(V)-chlorid oder Thionylchlorid in Chloroform bei 20° konnte nun unter geeigneter Reaktionsführung die Dimerisierung umgangen und in ca. 70proz. Ausbeute das 3-Chlor-phthalimidin (**8**) erhalten werden. Die Löslichkeitsverhältnisse und das UV-Spektrum sprechen für eine kovalente Bindung des Chlor-Atoms ( $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3} < 220 \text{ m}\mu$ )<sup>15)</sup>. **8** mußte unter Ausschluß von Feuchtigkeit aufbewahrt werden.

Versuche, **8** zu dehydrohalogenieren, führten bislang zu dimeren Folgeprodukten unbekannter Struktur<sup>9)</sup>. Bei der Einwirkung von Antimon(V)-chlorid in absol. n-Hloroform bei 0° kann jedoch zu 65% ein Salz isoliert werden, dem nach Analyse und UV-Spektrum ( $\lambda_{\max}$  371 m $\mu$ ;  $I_g \varepsilon$  2.90, in konz. Schwefelsäure) die Struktur **4a** zukommt. Das längstwellige UV-Absorptionsmaximum liegt damit oberhalb von dem von Phthalimidinen<sup>15)</sup> in einem Bereich, wie er auch für **4b** gefunden wurde<sup>10)</sup>. **4a** ist außerordentlich hydrolyseempfindlich und außerdem selbst in Trifluoressigsäure und konz. Schwefelsäure sehr schwer löslich. Nach UV-spektroskopischen Befunden kann **4a** aus **7** oder **8** mit konz. Schwefelsäure in situ erzeugt werden.

Für die Untersuchung der Reaktivität gegenüber nucleophilen Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen wurde im allgemeinen von **8** ausgegangen.

Zur weiteren Struktursicherung wurde **4a** jedoch mit Dimethylamin in das 3-Dimethylamino-phthalimidin (**10a**) übergeführt. Bei der Umsetzung von **8** mit Dimethylamin, Morpholin, Piperidin, Ammoniak und Anilin wurden ebenfalls in glatter Reaktion die 3-Amino-phthalimidin-Derivate **10a–e** gebildet.

\*) *Ann. b. d. Korr.* (15.10.70): Nach Abfassung des Manuskriptes sind zu diesem Thema zwei weitere Arbeiten erschienen: *A. Warsawsky* und *D. Ben-Ishai*, *J. heterocycl. Chem.* **7**, 917 (1970); *W. L. F. Armarego* und *S. C. Sharma*, *J. chem. Soc. [London]* **C** **1970**, 1600.

<sup>8)</sup> *K. Grohe*, *E. Degener*, *H. Holtschmidt* und *H. Heitzer*, *Liebigs Ann. Chem.* **730**, 133 (1969); dort weitere Lit.

<sup>9)</sup> *R. R. Schmidt*, unveröffentl. Untersuchungen.

<sup>10)</sup> *H. D. Bartfeld*, *W. Flitsch* und *H. Peters*, *Tetrahedron Letters [London]* **1970**, 757.

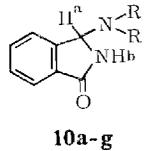
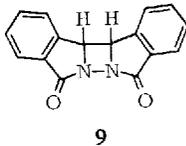
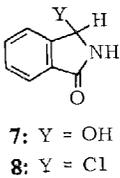
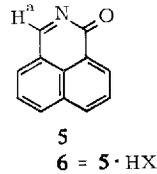
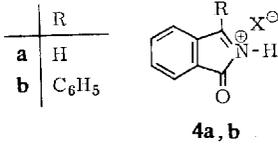
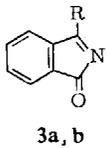
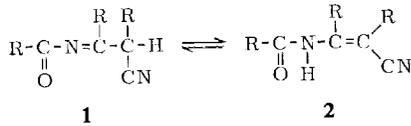
<sup>11)</sup> *A. Warsawsky* und *D. Ben-Ishai*, *Tetrahedron Letters [London]* **1968**, 541.

<sup>12)</sup> *A. Reisser*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **46**, 1488 (1913).

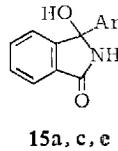
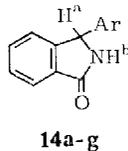
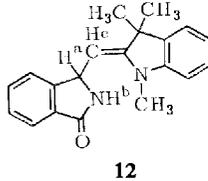
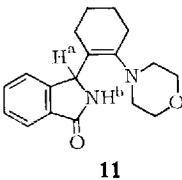
<sup>13)</sup> *A. Dunet* und *A. Willemart*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **226**, 1286 (1948).

<sup>14)</sup> *A. Dunet* und *A. Willemart*, *Bull. Soc. chim. France* **1949**, 417.

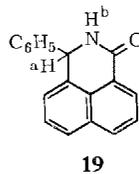
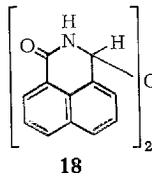
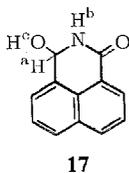
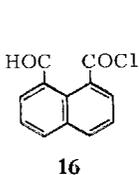
<sup>15)</sup> *W. Graf*, *E. Girod*, *E. Schmid* und *W. G. Stoll*, *Helv. chim. Acta* **42**, 1085 (1959).



10	R	R'
a	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>
b	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	
c	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	
d	H	
e	H <sup>c</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
f	H <sup>c</sup>	SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-(o)
g	H <sup>c</sup>	SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-(p)



14, 15	Ar
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
b	2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
c	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
d	p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
e	2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
f	2,4,6-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
g	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>



Die Enamine 1-Morpholino-cyclohexen-(1) und 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin reagierten ohne Zusatz eines weiteren Katalysators mit **8** unter Knüpfung einer neuen C—C-Bindung zu **11** und **12**. Die Konstitutionen dieser Verbindungen wurden durch das NMR-Spektrum gesichert (s. Tab. 1). Das CH-acide Anthron bildete beim Erhitzen mit **8** in absol. Benzol nach dem NMR-Spektrum (s. Tab. 1) das Phthalimidin-Derivat **13**. Es ist anzunehmen, daß diese Reaktion über das tautomere Anthranol abläuft.

Fast universell konnte **8** als Reagens in der Friedel-Crafts-Reaktion eingesetzt werden. Neben Benzol, *m*-Xylol, Chlor- und Brombenzol sowie *m*-Dichlorbenzol wurde auch das relativ reaktionsträge 1.3.5-Trichlorbenzol zur Reaktion gebracht; es entstanden **14a–f**. Der aktivierte Aromat *N,N*-Dimethylanilin reagierte ohne Zusatz eines Katalysators zu **14g**. Die Struktur der erhaltenen 3-Aryl-phthalimidine **14a–g** wurde durch Vergleich von **14a** mit authentischem 3-Phenyl-phthalimidin<sup>16)</sup> gesichert. Die Umsetzung von *o*- und *p*-Chlorbenzolsulfonamid mit **8** in Gegenwart von Aluminium(III)-chlorid führte nach der NMR-Produktanalyse (s. Tab. 1) jedoch nicht mehr zu einem Friedel-Crafts-Produkt, sondern zu den 3-Amino-phthalimidin-Derivaten **10f** und **g**.

Die Untersuchungen zeigen die fast universelle Verwendbarkeit von **8** zur Herstellung 3-substituierter Phthalimidine. Zumindes im Falle der Friedel-Crafts-Reaktionen ist **3a** als Zwischenprodukt anzunehmen. Diese Frage wird jedoch weiter untersucht.

Eine Erweiterung der Synthesemöglichkeiten besteht in der Oxydation der 3-Aryl-phthalimidine. **14a, c** und **e** wurden mit Natriumdichromat in Eisessig in die auf anderem Wege bereits hergestellten 3-Hydroxy-3-aryl-phthalimidine **15a, c** und **e**<sup>15, 17, 18)</sup> übergeführt. Die aufgeführten Reaktionen eröffnen damit außerdem einen bequemen Zugang zu pharmakologisch interessanten Verbindungen<sup>15, 18)</sup>.

Tab. 1. NMR-Signale der dargestellten Verbindungen in DMSO-d<sub>6</sub> als Lösungsmittel (TMS innerer Standard,  $\tau$ -Werte<sup>a)</sup>)

Verbindung	H <sup>a</sup>	H <sup>b</sup>	H <sup>c</sup>	$J_{ac}$ [Hz]
<b>10a</b>	4.56 (1) <sup>b)</sup>	1.20 (1)	7.82 (1)	—
<b>10e</b>	3.83 (2)	1.00 (1)	3.58 (2)	9.1
<b>10f</b>	4.05 (1) <sup>b)</sup>	1.15 (1)	1.15 (1)	—
<b>10g</b>	4.05 (2)	0.99 (1)	0.99 (2)	8.5
<b>11</b>	3.86 (1)	1.83 (1)	—	—
<b>12</b>	4.29 (2)	1.68 (1)	5.98 (2)	10.1
<b>13</b>	4.80 (2)	1.07 (1)	4.95 (2)	3.6
<b>14a</b>	4.26 (1) <sup>b)</sup>	0.97 (1)	—	—
<b>6<sup>c)</sup></b>	0.1 (1)	—	—	—
<b>17</b>	3.86 (4)	1.21 (2)	3.46 (2)	2.9 <sup>d)</sup>
<b>19</b>	3.85 (2)	1.24 (2)	—	2.5 <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> Multiplizität in Klammern. — <sup>b)</sup> Breites Singulett. — <sup>c)</sup> In Trifluoressigsäure. — <sup>d)</sup>  $J_{ab}$ .

<sup>16)</sup> R. E. Rose, J. Amer. chem. Soc. **33**, 388 (1911).

<sup>17)</sup> C. Graebe und F. Ullmann, Liebigs Ann. Chem. **291**, 8 (1896).

<sup>18)</sup> J. G. Topliss, L. M. Konzelman, N. Sperber und F. E. Roth, J. med. Chem. **7**, 453 (1964).

## 2-Aza-phenalenon-hydroperchlorat (6)

Im Gegensatz zum Pseudoisindolon-(1) (**3a**) ist das 2-Aza-phenalenon (**5**) in der protonierten Form **6**<sup>19)</sup> leicht zugänglich, wie kürzlich auch von *Warszawsky* und *Ben-Ishai*<sup>11)</sup> berichtet wurde. Durch Behandlung von Naphthaldehydsäurechlorid (**16**), das nach unseren Befunden direkt aus Naphthaldehydsäure mit Thionylchlorid zugänglich ist<sup>20)</sup>, mit äthanolischem Ammoniak erhielten wir das Analogon **17** des 3-Hydroxy-phthalimidins (**7**) in guter Ausbeute. Beim Versuch, **17** aus einem nicht wasserhaltigen Lösungsmittel umzukristallisieren, erfolgte wie bei **7** unter Wasserabspaltung die Bildung des Äthers **18**. Mit Perchlorsäure in Acetonitril wurde **17** jedoch bereits in das Hydroperchlorat **6** ( $X = ClO_4$ ) des 2-Aza-phenalenons übergeführt.

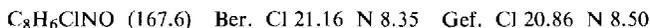
Als resonanzstabilisiertes Carbonium-Ion reagiert **6** dennoch leicht mit nucleophilen Reaktionspartnern<sup>11)</sup>. Überraschend war jedoch, daß **6** als Reagens bei einer Friedel-Crafts-Reaktion eingesetzt werden konnte. Direkt aus **6** (oder durch in situ-Bildung von **6** aus **17**) und Aluminium(III)-chlorid mit Benzol als Substrat entstand das phenylsubstituierte Produkt **19**. Die Strukturen der neu synthetisierten Verbindungen sind durch die NMR-Spektren gesichert (s. Tab. I).

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. *Bredereck* 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

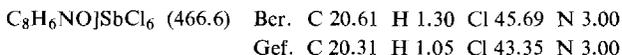
### 1) 3-Chlor-phthalimidin (**8**)

a) 14.9 g (0.1 Mol) 3-Hydroxy-phthalimidin (**7**)<sup>8)</sup> wurden bei 20° in 360 ccm Chloroform unter kräftigem Rühren mit 24 g (0.115 Mol) *Phosphor(V)-chlorid* versetzt. Nach kurzer Reaktionszeit entstand eine klare Lösung, aus der alsbald farblose Kristalle, zum Schluß bei 0°, auskristallisierten. Ausb. 12.9 g (72%); Schmp. 127° (Zers.). Die Verbindung muß unter Ausschluß von Feuchtigkeit aufbewahrt werden.



b) Zu 14.9 g (0.1 Mol) **7**<sup>8)</sup> in 360 ccm absol. Chloroform wurden bei 20° im Verlauf von 5 Min. 20 g (0.17 Mol) *Thionylchlorid* getropft. Nach 30 Min. entstand eine klare Lösung, aus der sich nach 5 Min. **8** ausschied. Nach 1 Stde., zuletzt bei 0°, wurden 11.5 g (69%) analysenreines Produkt erhalten. Schmp. 126° (Zers.).

2) *Pseudoisindolon-(1)-hydrohexachloroantimonat* (**4a**): 1.67 g (10 mMol) **8** wurden in 20 ccm absol. Chloroform suspendiert und dazu bei 0° eine Lösung von 3.01 g (0.01 Mol) *Antimon(V)-chlorid* in 10 ccm absol. Chloroform getropft. Nach 12 Stdn. wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 3.0 g (65%) **4a** erhalten. Schmp. 118–120° (Zers.).



<sup>19)</sup> Der Vergleich mit Phenalenon<sup>5,7)</sup> läßt neben der *N*-Protonierung auch eine *O*-Protonierung plausibel erscheinen.

<sup>20)</sup> *J. Suszko* und *S. Kinastowski*, *Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum]* **41**, 523 (1967), *C. A.* **67**, 64090 v (1967); *Goodyear Tire & Rubber Co.* (Erf. *S. M. Waisbrot*), *Amer. Pat.* 2844595, *C. A.* **53**, 1808 e (1959).

3) 3-Dimethylamino-phthalimidin (**10a**): 3.35 g (20 mMol) **8** wurden unter kräftigem Rühren in 30 ccm 40proz. Dimethylamin-Lösung eingerührt. Nach 2 Stdn. wurde abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.85 g (53%); Schmp. 197°. Analog wurde **10a** aus **4a** mit 63% Ausb. erhalten.

$C_{10}H_{12}N_2O$  (176.2) Ber. C 68.16 H 6.86 N 15.90 Gef. C 68.26 H 6.99 N 15.84

4) 3-Morpholino-phthalimidin (**10b**): 4.19 g (25 mMol) **8** wurden zu 4.35 g (50 mMol) Morpholin in 50 ccm Acetonitril gegeben. Das Reaktionsprodukt wurde nach 2 Stdn. abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Aus Acetonitril 5.15 g (94%); Schmp. 228°.

$C_{12}H_{14}N_2O_2$  (218.2) Ber. C 66.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 66.30 H 6.25 N 12.88

5) 3-Piperidino-phthalimidin (**10c**): Analog **10b**; Ausb. 80%; Schmp. 203–204°.

$C_{13}H_{16}N_2O$  (216.3) Ber. C 72.19 H 7.46 N 12.95 Gef. C 72.34 H 7.63 N 13.15

6) 3-[Phthalimidinyl-(3-amino)-phthalimidin (**10d**): Herstellung analog **10a** mit konz. Ammoniak. Ausb. 59%; Schmp. 215°.

$C_{16}H_{13}N_3O_2$  (279.3) Ber. C 68.80 H 4.69 N 15.05 Gef. C 68.52 H 5.15 N 14.59

7) 3-Anilino-phthalimidin (**10e**): 3.35 g (20 mMol) **8** wurden in 10 ccm frisch dest. Anilin eingerührt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde bis zur klaren Lösung erwärmt. Das bei Raumtemp. gebildete Festprodukt wurde mit wenig verd. Salzsäure und Wasser abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.9 g (87%); Schmp. 208° (Lit.<sup>21)</sup>; 208°.

$C_{14}H_{12}N_2O$  (224.3) Ber. C 74.99 H 5.38 N 12.49 Gef. C 74.49 H 5.46 N 12.65

8) 3-[2-Morpholino-cyclohexen-(1-yl)-phthalimidin (**11**): 4.19 g (25 mMol) **8** wurden zu 8.38 g (50 mMol) 1-Morpholino-cyclohexen-(1) in 40 ccm absol. Dimethylformamid gegeben. Nach 20 Min. wurde 10 Min. auf 80° erwärmt, das Reaktionsgemisch in Wasser eingerührt und **11** aus Dimethylformamid/Wasser (4:1) umkristallisiert. Ausb. 3.15 g (42%); Schmp. 282–290° (Zers.).

$C_{18}H_{22}N_2O_2$  (298.4) Ber. C 72.45 H 7.42 N 9.39 Gef. C 72.80 H 6.83 N 9.60

9) 3-[1.3.3-Trimethyl-indolinylden-(2)-methyl]-phthalimidin (**12**): 1.67 g (10 mMol) **8** wurden bei 0° zu 3.46 g (20 mMol) 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin in 30 ccm absol. Acetonitril gegeben. Nach 30 Min. wurde in Wasser eingerührt und **12** abfiltriert. Aus Acetonitril 2.60 g (85%); Schmp. 253–254°.

$C_{20}H_{20}N_2O$  (304.4) Ber. C 78.92 H 6.63 N 9.21 Gef. C 79.35 H 6.69 N 9.44

10) 3-[Anthronyl-(10)]-phthalimidin (**13**): Ein Gemisch aus 3.35 g (20 mMol) **8** und 3.88 g (20 mMol) Anthron wurde in 50 ccm absol. Benzol zum Sieden erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr freigesetzt wurde (ca. 3 Stdn.). Aus Dimethylformamid oder viel Äthanol Ausb. 5.7 g (85%); Schmp. 250–251° (Zers.).

$C_{22}H_{15}NO_2$  (325.3) Ber. C 81.22 H 4.65 N 4.30 Gef. C 81.43 H 4.75 N 4.24

11) 3-Phenyl-phthalimidin (**14a**): 5.03 g (30 mMol) **8** wurden in 100 ccm Benzol bei 25° allmählich mit 8.1 g (60 mMol) Aluminium(III)-chlorid versetzt. Nach 24 Stdn. wurde mit Eiswasser zersetzt und die organische Schicht eingeeengt. Aus Benzol 4.7 g (75%); Schmp. 218–220° (Lit.<sup>15,22</sup>): 218–220°. Analog wurden **14b–f** hergestellt (s. Tab. 2, infolge des eigenartigen Schmelzverhaltens wurden von allen Verbindungen Verbrennungsanalysen durchgeführt).

<sup>21)</sup> A. Dunet und A. Willemart, Bull. Soc. chim. France **1948**, 889.

<sup>22)</sup> H. Vollmann, Dissertation, S. 49, Techn. Hochschule Stuttgart 1961.

Tab. 2. Hergestellte 3-Aryl-phthalimidine **14a–f**

-phthalimidin <b>14</b>	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
3-Phenyl-	<b>a</b> 218–220° (Lit. <sup>15,22</sup> ); 218–220° (75)				
3-[2,4-Dimethyl-phenyl]-	<b>b</b> 173–174° (Lit. <sup>23</sup> ); 173–174° (64)	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO (273.3)	Ber. 80.98 Gef. 81.07	6.37 6.54	5.91 5.94
3-[4-Chlor-phenyl]-	<b>c</b> 210–211° (Lit. <sup>23</sup> ); 210–211° (67)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClNO (243.7)	Ber. 69.00 Gef. 69.17	4.13 4.27	5.75 5.96
3-[4-Brom-phenyl]-	<b>d</b> 216–217° (Lit. <sup>23</sup> ); 216–217° (57)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrNO (288.1)	Ber. 58.35 Gef. 58.54	3.50 3.65	4.85 4.73
3-[2,4-Dichlor-phenyl]-	<b>e</b> 233–235° (80)	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO (278.1)	Ber. 60.41 Gef. 60.12	3.26 3.41	5.03 4.70
3-[2,4,6-Tri-chlor-phenyl]-	<b>f</b> 250–251° (49)	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NO (312.6)	Ber. 53.80 Gef. 54.07	2.57 2.77	4.48 4.48

12) 3-[4-Dimethylamino-phenyl]-phthalimidin (**14g**): 3.35 g (20 mMol) **8** wurden zu 15 ccm Dimethylanilin gegeben, wobei die Temperatur bei 80° gehalten wurde. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde noch 10 Min. auf 90° erwärmt; das Festprodukt wurde abfiltriert und mit Benzol und Wasser gewaschen. Ausb. 4.25 g (84%) (aus Äthanol), Schmp. 217–219°.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (252.3) Ber. C 76.20 H 6.39 N 11.10 Gef. C 76.68 H 6.82 N 11.31

13) 3-[2-Chlor-benzolsulfonylamino]-phthalimidin (**10f**): 6.70 g (40 mMol) **8** und 7.65 g (40 mMol) *o*-Chlor-benzolsulfonsäureamid wurden in 150 ccm Nitrobenzol mit 10.8 g (80 mMol) Aluminium(III)-chlorid 24 Stdn. gerührt. Die klare Lösung wurde mit Eiswasser zersetzt; aus der eingeeengten organischen Phase kristallisierten 4.9 g (38%) **10f**, Schmp. 229 bis 230° (aus Acetonitril).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (322.9) Ber. C 52.16 H 3.43 N 8.68 S 9.87  
Gef. C 51.92 H 3.56 N 8.51 S 9.61

Analog wurde 3-[4-Chlor-benzolsulfonylamino]-phthalimidin (**10g**) hergestellt. Ausb. 36%, Schmp. 215° (aus Acetonitril).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (322.9) Ber. C 52.16 H 3.43 N 8.68 S 9.87  
Gef. C 51.94 H 3.63 N 8.54 S 9.66

14) 3-Hydroxy-3-phenyl-phthalimidin (**15a**): 4.18 g (20 mMol) **14a** und 4.47 g (15 mMol) Natriumdichromat wurden in 50 ccm Eisessig 16 Stdn. bei 90° gehalten. Anschließend wurde i. Vak. eingeeengt, mehrfach mit Wasser behandelt und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (67%); Schmp. 162° (Lit.<sup>17</sup>): 162°).

15) 3-Hydroxy-3-[4-chlor-phenyl]-phthalimidin (**15c**): 2.44 g (10 mMol) **14c** und 2.38 g (80 mMol) Natriumdichromat wurden in 50 ccm Eisessig 8 Stdn. auf 115° erhitzt. Aufarbeitung siehe **15a**. Ausb. 1.8 g (69%) (aus Benzol); Schmp. 168–170° (Lit.<sup>15</sup>): keine Daten).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub> (259.7) Ber. C 64.70 H 3.91 N 5.39 Gef. C 64.75 H 3.85 N 5.46

16) 3-Hydroxy-3-[2,4-dichlor-phenyl]-phthalimidin (**15e**): Die Herstellung erfolgte analog **15c**; Ausb. 72%; Schmp. 175–178° (aus Wasser/Äthanol 1 : 2) (Lit.<sup>18</sup>): 180–182°).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (294.1) Ber. C 57.19 H 3.08 N 4.77 Gef. C 57.14 H 3.39 N 4.86

<sup>23</sup>) Imperial Chemical Industries Ltd. (Erf. W. S. Waring), Brit. Pat. 1025904, C. A. **65**, 2180 h (1966).

17) 8-Formyl-naphthoesäure-(1)-chlorid (16): 4.0 g (20 mMol) Naphthaldehydsäure wurden bei Raumtemp. 24 Stdn. mit 16 g Thionylchlorid behandelt. Die bei 0° gebildeten Kristalle von Naphthaldehydsäurechlorid wurden nach Waschen mit absol. Petroläther fast analysenrein erhalten. Ausb. 2.0 g (45%); Schmp. 130–135° (Lit.<sup>20</sup>): 140–145°).

$C_{12}H_7ClO_2$  (218.6) Ber. C 65.89 H 3.22 Cl 16.20 Gef. C 65.55 H 3.34 Cl 15.38

18) 3-Hydroxy-2,3-dihydro-1H-benz[de]isochinolinon-(1) (17): 1.53 g (7 mMol) 16 wurden bei 10° in ein Gemisch aus 20 ccm Äthanol und 30 ccm konz. Ammoniak eingerührt. Nach 3 Stdn. wurde filtriert, eingengt und das Festprodukt aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.10 g (79%); Schmp. 290–305° (Zers.).

$C_{12}H_9NO_2$  (199.2) Ber. C 72.35 H 4.55 N 7.03 Gef. C 72.55 H 4.64 N 6.95

19) Bis-{3-oxo-2,3-dihydro-1H-benz[de]isochinolinyl-(1)}-äther (18): Die Umkristallisation von 17 aus Acetonitril lieferte quantitativ 18; Schmp. 310–315° (Zers.).

$C_{24}H_{16}N_2O_3$  (380.4) Ber. C 75.79 H 4.24 N 7.37 Gef. C 75.71 H 4.26 N 7.85

20) 1H-Benz[de]isochinolinon-(1)-hydroperchlorat (6, X = ClO<sub>4</sub>): Zur Suspension von 1.99 g (10 mMol) 17 in 20 ccm absol. Acetonitril wurde langsam konz. Perchlorsäure getropft, bis klare Lösung erfolgte. Nach kurzer Zeit fielen 2.10 g (77%) Hydroperchlorat analysenrein aus. Schmp. 285–290° (Zers.).

$C_{12}H_8NO]ClO_4$  (281.6) Ber. C 51.20 H 2.85 Cl 12.57 N 4.97  
Gef. C 50.92 H 2.80 Cl 12.76 N 4.67

21) 3-Phenyl-2,3-dihydro-1H-benz[de]isochinolinon-(1) (19): Eine Mischung aus 1.20 g (6 mMol) 17 und 1.61 g (12 mMol) Aluminium(III)-chlorid wurde in 60 ccm absol. Benzol 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Eiswasser zersetzt, die organische Phase eingengt und das Festprodukt zweimal aus Xylol und dann aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.22 g (78%); Schmp. 230–238° (Zers.).

$C_{18}H_{15}NO$  (261.3) Ber. C 82.73 H 5.79 N 5.36 Gef. C 82.40 H 5.47 N 5.46