

Cyclische Acylimine und ihre Salze¹⁾

Horst-Dieter Bartfeld und Wilhelm Flitsch*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster/Westf.,

D-4400 Münster, Orléans-Ring 23

Eingegangen am 27. Dezember 1972

Die Umsetzung der Hydroxylactame **1** und **2** mit starken Protonen- oder Lewis-Säuren führt zu Acylimoniumsalzen **3** und **4**, deren spektroskopische Eigenschaften beschrieben werden. 3-Phenyl-1-isoindolon (**7**) entsteht aus 3-Acetoxy-3-phenyl-1-isoindolinon (**8**) und Triäthylamin bei Raumtemperatur.

Cyclic Acylimines and Their Salts¹⁾

Hydroxylactames **1** and **2** react with strong proton acids or Lewis acids to form acylimonium salts **3** and **4**. The spectroscopic properties of the latter are described. 3-Phenyl-1-isoindolone (**7**) is prepared from 3-acetoxy-3-phenyl-1-isoindolinone (**8**) by action of triethylamine.

Cyclische Acylimine **A** und ihre Salze **C** sind häufig postulierte Zwischenprodukte, zum Beispiel bei der Umsetzung von 5-Methylen-2-pyrrolidonen mit dem Anion des Nitromethans²⁾, bei der Photolyse des 2-Vinyl-1-cyclopropancarbonsäureazids³⁾, bei der Reissert-Synthese⁴⁾ und der Amidoalkylierung⁵⁾. Sie treten ferner als Fragmente in den Massenspektren von 3-(Hydroxymethyl)phthaliden auf^{3b)}.

Während offenkettige Acylimine schon länger bekannt sind⁶⁾, wurden cyclische Analoga erst in den letzten Jahren untersucht^{7–11)}.

¹⁾ H.-D. Bartfeld, Dissertation, Univ. Münster 1971.

²⁾ I. Felner-Caboga, Dissertation, Eidgenössische Techn. Hochschule Zürich 1967; I. Felner, A. Fischli, A. Wick, M. Pesero, D. Bormann, E. L. Winnecker und A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **79**, 863 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 864 (1967).

³⁾ ^{3a)} E. Vogel, R. Erb, G. Lenz und A. A. Bothner-By, *Liebigs Ann. Chem.* **682**, 1 (1965). — ^{3b)} I. Brown, O. E. Edward, J. M. McIntosh und D. Vocelle, *Can. J. Chem.* **47**, 2751 (1969). — ^{3c)} T. Sasakik, S. Eguchi und M. Ohno, *J. Org. Chem.* **37**, 466 (1972).

⁴⁾ E. Mosettig, *Org. React.* **8**, 220 (1954).

⁵⁾ M. E. Zaugg, *Syntheses* **2**, 49 (1970).

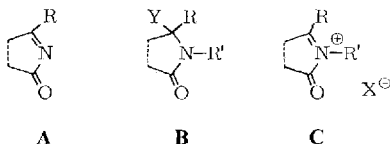
⁶⁾ J. E. Banfield, G. M. Brown, F. H. Davey, W. Davies und T. H. Ramsay, *Australian J. Sci. Research Ser. A* **1**, 330 (1948); H. B. Kagan, A. Horeau und Y. Heng Suen, *Bull. Soc. Chim. France* **1965**, 1454.

⁷⁾ H. D. Bartfeld, W. Flitsch und H. Peters, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 757.

⁸⁾ W. L. F. Armarego und S. C. Sharma, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1600.

⁹⁾ R. R. Schmidt und E. Schlipf, *Chem. Ber.* **103**, 3783 (1970).

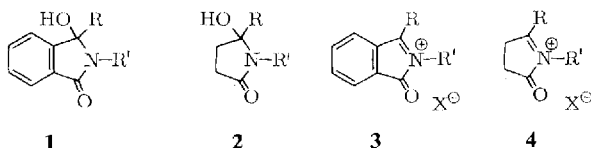
Die Darstellung der Salze **C** ist durch Umsetzung der Chlorlactame⁷⁾ **B** ($Y = \text{Cl}$) mit Antimonpentachlorid möglich^{8,9)}. Jedoch ist dieser Syntheseweg nur beschränkt anwendbar, da die Chlorlactame **B** wegen ihrer Instabilität nur mühsam erhalten werden können.



Präparativ günstiger ist die Darstellung der Acylimoniumsalze **C** aus den meist cyclischen Hydroxylactamen **B** ($Y = \text{OH}$)¹²⁾ mit starken Säuren, über die wir schon kurz berichteten⁷⁾. Die Basen **C** können auch aus den Hydroxylactamen und Alkoxy-lactamen **B** ($Y = \text{OH}, \text{OR}''$, $\text{R}' = \text{H}$) durch Thermolyse gewonnen werden^{10,11)}.

Synthese der Acylimoniumsalze

Die 3-Hydroxy-1-isoindolinone (**1**) und 5-Hydroxy-2-pyrrolidone (**2**) wurden aus den zugehörigen Imiden mit Grignard-Verbindungen oder LiAlH_4 erhalten¹²⁾. Ihre Umsetzung zu den Acylimoniumsalzen **3** und **4** gelingt mit Antimonpentachlorid, Perchlorsäure, Bortrifluorid-ätherat, Hexafluorophosphorsäure und Tritylperchlorat.



	R	R'		R	R'
1,3a	H	H	2,4a	CH_3	H
b	H	CH_3	b	CH_3	CH_3
c	H	C_6H_5	c	C_6H_5	H
d	CH_3	H	d	C_6H_5	CH_3
e	CH_3	CH_3	e	C_6H_5	C_6H_5
f	CH_3	C_6H_5			
g	C_6H_5	H			
h	C_6H_5	CH_3			
i	C_6H_5	C_6H_5			

Aus den Hydroxylactamen **1c, f, g, h, i** und **2a, d** haben wir die kristallinen Salze **3** und **4** erhalten, die in den Tab. 1 und 4 zusammengefaßt sind. Die übrigen Acylimoniumsalze konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden. Sie wurden auf durchsichtigen Wegen in Derivate übergeführt¹⁾.

¹⁰⁾ A. Warshawsky und D. Ben Ishai, J. Heterocycl. Chem. **7**, 917 (1970).

¹¹⁾ H.-J. W. Vollmann, K. Bredereck und H. Bredereck, Chem. Ber. **105**, 2933 (1972).

¹²⁾ W. Flitsch, Chem. Ber. **103**, 3205 (1970); R. Chiron und Y. Graff, Bull. Soc. Chim. France **1970**, 576; W. Flitsch und F. Kappenberg, unveröffentlichte Versuche.

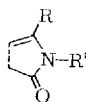
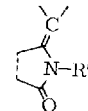
Tab. 1. Charakteristische IR-Banden der Acylimoniumsalze **3** und **4** sowie des Acylimins **7** (KBr-Preßlinge)

	R	R'	X	ν_{CO} (cm ⁻¹)	ν_{CN} (cm ⁻¹)
3c	H	C ₆ H ₅	SbCl ₆	—	—
3f	CH ₃	C ₆ H ₅	SbCl ₆	1825	1590
3g	C ₆ H ₅	H	SbCl ₆	1770	1590
			BF ₄	1800	1590
			ClO ₄	1790	1590
			PF ₆	1805	1570
3h	C ₆ H ₅	CH ₃	SbCl ₆	1810, 1770	1588
			BF ₄	1830, 1805	1570
			ClO ₄	1830, 1800	1590
3i	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	SbCl ₆	1810, 1802	1590
			BF ₄ ^{a)}	1805, 1780	1590
4a	CH ₃	H	SbCl ₆	1828	1620
4d	C ₆ H ₅	CH ₃	SbCl ₆	1820	1580
7^{10, 11}			freie Base ^{b)}	1750, 1715	1600

a) CHCl₃-Lösung.b) CCl₄-Lösung.

Bei der Darstellung der Acylimoniumsalze wurden Nebenreaktionen, die von offenkettigen Isomeren der Hydroxylactame **1** und **2** herrühren, nicht beobachtet. Während die 3-Hydroxy-1-isindolinone (**1**) in der cyclischen Form vorliegen, beobachtet man bei 5-Hydroxy-2-pyrrolidonen (**2**) gelegentlich offenkettige und cyclische Isomere nebeneinander¹²). Jedoch liegen auch die offenkettigen γ -Oxoamide in starken Säuren in der Cycloform **B** (Y = OH) vor¹³).

Zur Darstellung der Acylimoniumsalze aus den Hydroxylactamen ist Antimonpentachlorid am besten geeignet; nur auf diesem Wege zu erhalten waren die Salze **3f** und **4a, d**. Mit Protonensäuren entstehen in diesen Fällen wahrscheinlich Enamide mit endocyclischer (**5**) oder exocyclischer (**6**) Doppelbindung^{8, 14, 15}), die im weiteren Verlauf der Reaktion am Carbonylsauerstoff der Amidgruppe protoniert werden dürften^{16, 17}).

**5****6**

¹³) O. Heller und W. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2572 (1971).

¹⁴) Y. Gouriou, C. Fayat und A. Foucaud, *Bull. Soc. Chim. France* **1970**, 2293.

¹⁵) D. Ben Ishai, Z. Inbal und A. Warshawsky, *J. Heterocycl. Chem.* **7**, 615 (1970).

¹⁶) W. L. F. Armarego und S. C. Sharma, *Chem. Commun.* **1969**, 1466.

¹⁷) H. Peters, Dissertation, Univ. Münster 1968; P. J. Taylor, *Spectrochim. Acta* **26 A**, 153 (1970).

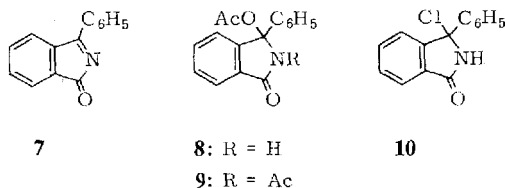
Die Perchlorate der Acylimoniumsalze sind zum Unterschied von den übrigen Salzen wenig hydrolysenempfindlich. Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit sind jedoch alle Salze stabil, lediglich das Hexafluorophosphat **3g** zersetzt sich schon nach kurzer Zeit unter Bildung des giftigen Phosphor-pentafluorids.

3-Phenyl-1-isoindolon (7)

Unsere Versuche zur Synthese von Acyliminen beschränkten sich auf die Darstellung des 3-Phenyl-1-isoindolons (7), das wegen der konjugationsfähigen Benzolringe gegenüber einfachen Acyliminen beträchtlich stabilisiert sein sollte. Es wurde bereits aus 3-Hydroxy- und 3-Alkoxy-3-phenyl-1-isoindolinonen erhalten^{10,11)} und läßt sich unzersetzt i. Vak. destillieren.

Die Synthese gelingt ebenfalls durch thermische Abspaltung von Essigsäure aus 3-Acetoxy-3-phenyl-1-isoindolinon (**8**) bei 200°C. Die Eliminierungstemperatur setzt der Acyliminsynthese durch Thermolyse eine Grenze. Eliminierungsversuche in siedendem Toluol in Gegenwart von basischem Aluminiumoxid führten überraschenderweise zu Phthalimid. Die Abspaltung von Essigsäure aus **8** kann durch Triäthylamin schon bei Raumtemperatur erreicht werden. Aus dem durch Deprotonierung der NH-Gruppe primär gebildeten Anion entsteht das Acylimin **7** durch Eliminierung des Acetat-Ions.

Mit Hilfe der basenkatalysierten Essigsäure-Eliminierung kann man auch instabile Acylimine darstellen, was wir im Augenblick untersuchen.



7 entsteht auch aus dem Salz **3g** ($X = BF_4$) mit Triäthylamin.

Das Acetat **8** erhielten wir aus **1g** mit Pyridin/Acetanhydrid. Die Struktur der Verbindung folgt aus dem IR-Spektrum: die NH-Valenzschwingungsbande findet sich bei 3430 cm^{-1} (1,5proz. Lösung in CH_2Cl_2). Ein Monoacetat unbewiesener Struktur wurde kürzlich beschrieben¹⁸⁾. In siedendem Acetanhydrid entsteht aus **1g** das Diacetat **9**. Die Darstellung von **8** aus **1g** mit Essigsäure in Gegenwart von Mineralsäuren, die der Umsetzung der Lactam-ole **1** mit Alkoholen entspräche¹⁰⁾, gelingt nicht.

3-Chlor-3-phenyl-1-isoindolinon (**10**) kann aus **1g** mit Thionylchlorid dargestellt werden⁷⁾. Die Verbindung ist farblos, also kein Acylimoniumsalz. Sie löst sich in festem Kaliumbromid unter Gelbfärbung, jedoch reicht die Konzentration von eventuell vorhandenem Acylimin nicht für einen IR-spektroskopischen Nachweis (ν_{CO} -Bande bei 1710 cm^{-1}). **10** bildet mit $SbCl_5$ **3g** ($X = SbCl_6$)⁸⁾ und ist in seinen Reaktionen gegenüber nucleophilen Reagentien **7** vergleichbar¹⁾.

¹⁸⁾ T. P. Ivanov und A. Draganov, Monatsh. Chem. **99**, 1990 (1968).

IR-Spektren

Die Acylimoniumsalze (Tab. 1) zeigen zwei starke charakteristische IR-Banden bei $1770\text{--}1830\text{ cm}^{-1}$ (νCO) und $1570\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ (νCN). Im Acylimin **7** ist die νCO -Bande^{10,11)} gegenüber der der Salze **3g** nach kleineren Wellenzahlen verschoben, während sich die νCN -Bande bei geringfügig höheren Wellenzahlen findet. In ähnlicher Weise gegenläufig ist der Einfluß der Ringspannung auf die Lage der Banden exocyclischer und endocyclischer Doppelbindungen¹⁹⁾.

UV-Spektren

Spektroskopische Untersuchungen führten schon früher zu der Annahme, daß γ -Hydroxylactame in konzentrierter Schwefelsäure Acylimoniumsalze bilden^{8,20)}. Das ist, wie Tab. 2 für **1** und **2** zeigt, nicht in jedem Falle richtig. Die UV-Spektren der Acylimoniumsalze **3**, **4** ergeben ebenfalls kein einheitliches Bild. Ursache für diese Anomalien ist die hohe Reaktivität der Acylimoniumsalze, die sich in Folgereaktionen und Umsetzungen mit dem Lösungsmittel zu erkennen gibt.

Bei der Diskussion der UV-Spektren müssen folgende Möglichkeiten berücksichtigt werden:

1. Die Lactam-ole **1** und **2** bilden in konzentrierter Schwefelsäure nur dann ausschließlich Acylimoniumsalze, wenn eine Dehydratisierung zu Enamiden strukturell unmöglich ist. In den übrigen Fällen muß man, wie zum Beispiel ein Vergleich der Spektren **1f/3f**, **2a/4a** und **2d/4d** zeigt, mit der Bildung von Enamiden rechnen, die wahrscheinlich — wie schon besprochen wurde — an der Carbonylgruppe protoniert werden.

2. In Lösungsmitteln hinreichender Basizität ist eine Deprotonierung der Acylimoniumsalze, die ein zur Carbimoniumgruppe α -ständiges Wasserstoffatom tragen, möglich (zum Beispiel: **3f**, **4a**, **b**). Die Deprotonierung konnte bei **3f** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

3. Wegen der großen Verdünnung ist bei den UV-Spektren der Acylimoniumsalze eine Hydrolyse nicht immer zu vermeiden. Aus diesem Grunde ist konzentrierte Schwefelsäure allen anderen Lösungsmitteln vorzuziehen. Es hat sich gezeigt, daß die Perchlorate wegen ihrer geringen Hydrolysenempfindlichkeit für UV-spektroskopische Untersuchungen am besten geeignet sind.

Trotz dieser Störungsmöglichkeiten sind einige Aussagen über die UV-Spektren der Acylimoniumsalze möglich:

1. Der Acylimoniumgruppe ist ein Maximum bei etwa 290 nm zuzuordnen, wie das UV-Spektrum von **4a** zeigt.

2. Die Kondensation eines Benzolringes in den Isoindolderivaten bedingt eine bathochrome Verschiebung des Chromophors um etwa 30 nm. Den gleichen Einfluß hat eine am Kohlenstoffatom der Imoniumgruppe oder am Stickstoffatom stehende Phenylgruppe.

¹⁹⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 29/30, Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

²⁰⁾ W. Graf, E. Girod, E. Schmid und W. G. Stoll, Helv. Chim. Acta **42**, 1085 (1959).

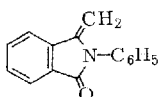
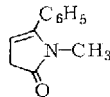
Tab. 2. UV-Maxima der Hydroxylactame **1** und **2** sowie ihrer Acylimoniumsalze **3** und **4**

	R	R'	X	konz. H ₂ SO ₄	λ_{max} (lg ϵ)	CH ₃ CN
1a	H	H		231 (3.90); 237 (3.85); 365 (3.08)		
1b	H	CH ₃		232 (4.42); 264 (3.25); 361 (3.54)		
1c	H	C ₆ H ₅		245 (4.32); 366 (3.59); 432 (3.56)		
1d	CH ₃	H		233 (4.28); 331 (3.75)		
1e	CH ₃	CH ₃		231 (4.50); 336 (3.57)		
1f	CH ₃	C ₆ H ₅		239 (4.45); 354 (3.72)		
3f	CH ₃	C ₆ H ₅	SbCl ₆	240 (4.19); 320 (3.92)		227 (4.18); 262 (4.19); 306 (3.88); 343 (3.35)
1g	C ₆ H ₅	H		240 (4.15); 345 (4.25); 285 (4.21)		
3g	C ₆ H ₅	H	SbCl ₆	240 (4.20); 348 (4.25); 393 (4.19)		228 (4.09); 274 (4.09); 337 (3.64)
1h	C ₆ H ₅	CH ₃		240 (4.29); 344 (4.14)		
3h	C ₆ H ₅	CH ₃	SbCl ₆	240 (4.20); 347 (3.89)		224 (4.04); 267 (3.99); 330 (3.40)
1i	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		243 (4.36); 376 (4.22)		
3i	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	SbCl ₆	244 (3.94); 370 (4.25)		231 (4.15); 271 (4.12)
2a	CH ₃	H		260 (2.79)		
4a	CH ₃	H	SbCl ₆	205 (3.95); 290 (3.75)		234 (3.54); 269 (3.93)
2b	CH ₃	CH ₃		255 (2.30)		
2c	C ₆ H ₅	H		298 (4.16)		
2d	C ₆ H ₅	CH ₃		303 (4.29)		
4d	C ₆ H ₅	CH ₃	SbCl ₆	201 (3.76); 244 (3.24); 320 (3.51)		222 (3.92); 273 (4.05)
2e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		261 (4.03); 298 (4.17)		

NMR-Spektren

Als Solventien für die reaktiven Salze sind nur solche hoher Polarität und zugleich geringer Nucleophilie und Basizität geeignet. Diesen Bedingungen genügen, wie wir fanden, lediglich CD₃NO₂ und DMSO-d₆. Die NMR-Spektren der Verbindungen **3f**, **4a** und **d** (Tab. 3) sind strukturbeweisend.

Eine Deprotonierung dieser Salze würde zu den Enamiden **11**, **12** bzw. **12a** und **13** führen.

**11****12****12a****13**

Tab. 3. NMR-Spektren der Acylimoniumsalze **3f, h** und **4a, d**

	R	R'	X	R	R'	--[CH ₂] ₂ --	Lösungsmittel
3f	CH ₃	C ₆ H ₅	SbCl ₆	6.72 s (3) 6.80 s (3) 4.52 d (1) 5.30 d (1) <i>J</i> = 2 Hz	1.5–2.6 m (9) 1.5–2.6 m (9) 1.9–2.7 m (9)		H ₂ SO ₄ CD ₃ NO ₂ DMSO-d ₆
3h	C ₆ H ₅	CH ₃	SbCl ₆	2.2–2.6 m (9) 1.6–2.0 m (9) 2.2–2.6 m (9) 1.7–2.1 m (9) 2.1–2.8 m (9) 1.6–2.0 m (9)	7.25 s (3) 6.08 s (3) 7.25 s (3) 6.13 s (3) 7.29 s (3) 6.10 s (3)		DMSO-d ₆ CD ₃ NO ₂ DMSO-d ₆ CD ₃ NO ₂ DMSO-d ₆ CD ₃ NO ₂
4a	CH ₃	H	SbCl ₆	6.90 s (3)		6.2–6.9 dt (4) <i>J</i> = 6 Hz	CD ₃ NO ₂
4d	C ₆ H ₅	CH ₃	SbCl ₆	2.62 m (5) 1.6–2.3 m (5)	7.43 s (3) 6.03 s (3)	7.4–7.7 m (4) 5.9–6.6 m (4)	DMSO-d ₆ CD ₃ NO ₂

Bei **3f** (X = SbCl₆) beweist ein Singulett für drei Protonen bei τ 6.80 die Struktur. Verwendet man jedoch anstelle von CD₃NO₂ als Lösungsmittel DMSO-d₆, so erhält man das Spektrum der deprotonierten Verbindung **11**. Diese ist durch zwei Signale bei τ 4.52 und 5.30, die erwartungsgemäß²¹⁾ eine Kopplungskonstante von 2 Hz aufweisen, charakterisiert.

Im Falle der Pyrrolidone **4a** und **d** hingegen konnten NMR-spektroskopisch keine Enamide (**12** und **13**) nachgewiesen werden. Das folgt eindeutig daraus, daß zwischen τ 3 und 5 keine Signale zu finden sind.

In den Massenspektren der Salze **3** und **4** treten die Acylimonium-Ionen als Molekülpeak auf. Acylimonium-Ionen beobachtet man auch in den Massenspektren der 3-(Hydroxymethyl)phthalide^{3b)}. Die Fragmentierungsmuster der Acylimoniumsalze entsprechen den von *Armarego*⁸⁾ beschriebenen.

Wir danken dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Acylimoniumsalze: 1 g des Hydroxylactams **1** bzw. **2** werden in etwa 20 ml des in Tab. 4 angegebenen absol. Lösungsmittels suspendiert. Dann wird in der im folgenden angegebenen Weise mit dem Reagens umgesetzt, der Niederschlag abfiltriert und mit dem Lösungsmittel gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. sind die Verbindungen analysenrein. Die Ausbeuten sind, sofern nicht anders angegeben, höher als 90%.

Arbeitsvorschrift I: *Hexachloroantimonate* werden dargestellt, indem man zur Suspension des Hydroxylactams unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 3 ml Antimonpentachlorid in 10 ml des absol. Lösungsmittels gibt. Die exotherme Reaktion ist nach kurzer Zeit beendet.

Arbeitsvorschrift II: *Tetrafluoroborate* erhält man durch Zugabe von 3 ml Bortrifluorid-ätherat zur Suspension des Hydroxylactams. Filtriert werden kann nach etwa 10 min.

Arbeitsvorschrift III: *Perchlorate* entstehen, wenn man zur Suspension des Hydroxylactams unter Rühren tropfenweise 70proz. Perchlorsäure gibt, bis die Verbindung sich löst.

21) *W. S. Ang* und *B. Halton*, *Austral. J. Chem.* **24**, 851 (1971).

Tab. 4. Daten zu den Acylimoniumsalzen

Reaktionsprodukt	Arbeitsvorschrift	Solvens	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse				
					C	H	N	Cl	
1-Oxo-2-phenyl-1 <i>H</i> -isoindol-2-ium-hexachloroantimonat (3c, X = SbCl ₆)	I	CHCl ₃	186	C ₁₄ H ₁₀ NO]SbCl ₆ (542.6)	nicht analysiert, da nur einmal kristallin erhalten				
3-Methyl-1-oxo-2-phenyl-1 <i>H</i> -isoindol-2-ium-hexachloroantimonat (3f, X = SbCl ₆)	I	CHCl ₃	132	C ₁₅ H ₁₂ NO]SbCl ₆ (556.6)	Ber. Gef.		2.50 2.51	38.4 39.0	
1-Oxo-3-phenyl-1 <i>H</i> -isoindol-2-ium-hexachloroantimonat (3g, X = SbCl ₆)	I	Benzol	242	C ₁₄ H ₁₀ NO]SbCl ₆ (542.6)	Ber. Gef.	30.98 30.40	1.86 2.00	2.58 2.50	39.2 40.0
1-Oxo-3-phenyl-1 <i>H</i> -isoindol-2-ium-tetrafluorborat (3g, X = BF ₄)	II	CH ₂ Cl ₂	238	C ₁₄ H ₁₀ NO]BF ₄ (295.0)	Ber. Gef.	57.00 56.98	3.42 3.26	4.74 4.56	
1-Oxo-3-phenyl-1 <i>H</i> -isoindol-2-ium-perchlorat (3g, X = ClO ₄)	III	CH ₃ CN	272	C ₁₄ H ₁₀ NO]ClO ₄ (307.5)	Ber. Gef.	54.72 54.77	3.26 3.20	4.56 4.56	
2-Methyl-1-oxo-3-phenyl-1 <i>H</i> -isoindol-2-ium-hexachloroantimonat (3h, X = SbCl ₆)	I	CHCl ₃	245	C ₁₅ H ₁₂ NO]SbCl ₆ (556.6)	Ber. Gef.	32.30 31.80	2.16 2.24	2.50 2.60	38.4 38.2
2-Methyl-1-oxo-3-phenyl-1 <i>H</i> -isoindol-2-ium-tetrafluorborat (3h, X = BF ₄) (Ausb. 44%)	II	Äther	174	C ₁₅ H ₁₂ NO]BF ₄ (309.0)	Ber. Gef.	57.92 57.13	3.88 3.99	4.53 3.98	
2-Methyl-1-oxo-3-phenyl-1 <i>H</i> -isoindol-2-ium-perchlorat (3h, X = ClO ₄) (Ausb. 65%)	III	CH ₃ CN	242	C ₁₅ H ₁₂ NO]ClO ₄ (321.5)	Ber. Gef.	56.07 55.51	3.74 3.73	4.37 4.12	
1-Oxo-2,3-diphenyl-1 <i>H</i> -isoindol-2-ium-hexachloroantimonat (3i, X = SbCl ₆)	I	CHCl ₃	200	C ₂₀ H ₁₄ NO]SbCl ₆ (618.7)	Ber. Gef.	38.83 39.00	2.27 2.49	2.27 2.49	
2-Methyl-5-oxo-1-pyrrolinium-hexachloroantimonat (4a, X = SbCl ₆)	I	CH ₂ Cl ₂	116	Analyse gelang nicht wegen der Instabilität der Verbindung					
1-Methyl-5-oxo-2-phenyl-1-pyrrolinium-hexachloroantimonat (4d, X = SbCl ₆)	I	CHCl ₃	126	C ₁₁ H ₁₂ NO]SbCl ₆ (508.7)	Ber. Gef.			2.75 3.27	

1-Oxo-3-phenyl-1*H*-isoindol-2-ium-perchlorat (3g, X = ClO₄): Eine Lösung von 0.76 g Triphenylmethylperchlorat in 30 ml Acetonitril wird mit 0.50 g 3-Hydroxy-3-phenyl-1-isoindolinon (**1g**) versetzt, das sich sofort löst. Nach kurzer Zeit fällt ein voluminöser gelber Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 370 mg, Schmp. 270°C. Das IR-Spektrum der Verbindung stimmt mit dem eines nach Arbeitsvorschrift III dargestellten Produktes überein.

1-Oxo-3-phenyl-1*H*-isoindol-2-ium-hexafluorophosphat (3g, X = PF₆): Zu einer Lösung von 1.0 g 3-Hydroxy-3-phenyl-1-isoindolinon (**1g**) in 15 ml Methylenchlorid werden unter Rühren 0.90 g 65proz. Hexafluorophosphorsäure getropft. Es fallen sofort gelbe Nadeln aus, die abfiltriert, mit Methylenchlorid gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Die Substanz muß in einem Kunststoffbehälter aufbewahrt werden, da Glas durch die bei der Zersetzung gebildete Fluorwasserstoffsäure angegriffen wird. Ausb. 1.2 g (76%), Schmp. ca. 102°C. Die Substanz war für eine Analyse nicht ausreichend haltbar. — IR (KBr): 3350, 1805, 1570, 1470, 1040, 840, 745 cm⁻¹.

3-Acetoxy-3-phenyl-1-isoindolinon (**8**): 1.0 g 3-Hydroxy-3-phenyl-1-isoindolinon (**1g**) wird in 50 ml Acetanhydrid bei 20°C solange gerührt, bis alles gelöst ist. Nach Zugabe von 5 ml Pyridin läßt man 24 h bei Raumtemp. stehen und engt bei 0.01 Torr auf die Hälfte ein. Nach einiger Zeit fallen bei 0°C feine farblose Nadeln aus, die abfiltriert und über Phosphorperoxid und Natriumhydroxid bei 20°C getrocknet werden. Aus Aceton Schmp. 152°C,

Ausb. 0.81 g (68%). — IR (KBr): 3415, 3300, 3040, 1760, 1730, 1720, 1360, 1240, 1220, 1005, 755, 708 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): τ 2.2–2.8 (m, 9), 7.87 (s, 3). — MS (*m/e*, %): 267 (0), 208 (100), 207 (54), 179 (48), 165 (72), 105 (18), 104 (45), 77 (18), 76 (56).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (267.3) Ber. C 71.90 H 4.90 N 5.24 Gef. C 71.95 H 4.82 N 5.20

3-Acetoxy-2-acetyl-3-phenyl-1-isoindolinon (9): 1.0 g 3-Hydroxy-3-phenyl-1-isoindolinon (**1g**) wird in 30 ml Acetanhydrid 5 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand über Natriumhydroxid getrocknet und aus Benzol/Benzin (1:1.5) oder Aceton umkristallisiert. Die Acetonlösung fluoresziert stark. Ausb. 0.84 g (62%), Schmp. 158°C. — IR (KBr): 3060, 1760, 1740, 1690, 1600, 1365, 950, 755, 695 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3): τ 1.9–2.9 (m, 9), 7.38 (s, 3), 7.87 (s, 3). — MS (*m/e*, %): 309 (12), 250 (4), 249 (17), 209 (20), 208 (100), 130 (33), 105 (9), 77 (19), 76 (12).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (309.3) Ber. C 69.96 H 4.86 N 4.53 Gef. C 70.42 H 4.86 N 4.50

Aus 3-Hydroxy-1-isoindolinon konnte kein Monoacetat erhalten werden.

3-Acetoxy-2-acetyl-1-isoindolinon entsteht, wenn man 1 g 3-Hydroxy-1-isoindolinon in 15 ml Acetanhydrid kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt und aus Benzol/Benzin umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (64%), Schmp. 123°C. — IR (KBr): 3000, 1755, 1720, 905, 780, 700 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3): τ 2.0–2.5 (m, 5), 7.36 (s, 3), 7.90 (s, 3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (233.3) Ber. C 61.85 H 4.76 N 6.00 Gef. C 61.84 H 4.82 N 5.79

3-Chlor-3-phenyl-1-isoindolinon (10): Zur Lösung von 10 g 3-Hydroxy-3-phenyl-1-isoindolinon (**1g**) in 200 ml absol. Tetrahydrofuran werden langsam unter Rühren 20 ml frisch dest. Thionylchlorid so getropft, daß die Temp. 25°C nicht überschreitet. Anschließend wird auf 0°C gekühlt. Nach 2 h werden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert, und die Mutterlauge wird auf 30 ml eingengt. Es wird erneut filtriert und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 7.2 g (67%), Schmp. 154°C. — IR (KBr): 3270, 3250, 3100, 3060, 1720, 1710, 1465, 1050, 945, 930, 755, 705, 695 cm^{-1} . — UV (CH_3CN): 223 nm (ϵ 4.32). ($\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{SbCl}_5$): 239 (3.95), 402 (4.03). — NMR ($\text{DMSO}-d_6$): τ 0.75 (s, 1), 2.2–2.7 (m, 9). — MS (*m/e*, %): 243 (8), 208 (30), 207 (100), 206 (63), 179 (60), 165 (72), 105 (34), 104 (47).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClNO}$ (243.7) Ber. C 69.20 H 4.14 N 5.76 Gef. C 69.20 H 4.12 N 5.62

In reinem Thionylchlorid entsteht das andernorts beschriebene „Tris-1-isoindolinon“⁽¹⁰⁾.

3-Phenyl-1-isoindolinon (7)

a) Aus **1-Oxo-3-phenyl-1H-isoindol-2-ium-tetrafluoroborat (3g, X = BF₄)** und Triäthylamin: 4 g **3g**, in 20 ml absol. Tetrahydrofuran suspendiert, werden unter Rühren tropfenweise mit 16.8 ml Triäthylamin versetzt. Das Salz geht zunächst vollständig in Lösung. Nach kurzer Zeit fallen 2.5 g Triäthylammonium-tetrafluoroborat aus, die abfiltriert werden. Nach Eindampfen wird die Verbindung durch Destillation im Kugelrohr gereinigt, Ausb. fast quantitativ. Schmp. 90°C. Charakterisierung durch IR-Vergleich mit einem authent. Produkt^(10, 11).

b) Aus **3-Acetoxy-3-phenyl-1-isoindolinon (8)** durch Thermolyse: 1.0 g **8** wird in einer Kugelrohrdestillations-Apparatur bei 0.2 Torr auf 200°C erhitzt. Die Schmelze färbt sich gelb. **7** wird anschließend durch Destillation i. Vak. erhalten. Ausb. 0.72 g (89%), Charakterisierung über das IR-Spektrum.

c) Aus **8** mit Triäthylamin: 0.1 g **8** werden in 10 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 0.5 ml absol. Triäthylamin tritt sofort eine intensive Gelbfärbung auf. Da es nicht gelang, **7** von dem Salz zu trennen, wurde die Verbindung durch Reduktion (zum

3-Phenyl-1-isoindolinon²²⁾) charakterisiert. Zu diesem Zweck wurde solange mit einer Lösung von Natriumborhydrid in absol. Tetrahydrofuran versetzt, bis die Lösung entfärbt war. Anschließend wurde — wie üblich — aufgearbeitet. Ausb. 55 mg (70%), aus Isopropylalkohol Schmp. 218°C. Die Charakterisierung erfolgte durch IR-Vergleich mit einer authent. Probe²²⁾. Mit Methanol entsteht das 3-Methoxy-3-phenyl-1-isoindolinon¹⁰⁾ in 79proz. Ausbeute.

Versuch einer Abspaltung von Essigsäure aus 8: 1.0 g **8** werden in einem Soxhletapparat, in dessen Hülse sich basisches Aluminiumoxid befindet, in 200 ml Toluol 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Äther (2:3) werden 0.45 g (82%) Phthalimid erhalten, die durch IR-spektroskopischen Vergleich mit einer authent. Probe charakterisiert wurden. Aus Isopropylalkohol Schmp. 224°C.

²²⁾ R. E. Rose, J. Am. Chem. Soc. **33**, 388 (1911).