

Polyhalogenierte Bicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-triene, VII¹⁾

Aromatisierende nucleophile Substitutionen mit primären aromatischen Aminen

Alfred Roedig*, Gerhard Bonse und Ute Kühnel

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 2. Oktober 1974

Der Bicyclus **1a** liefert mit primären aromatischen Aminen verschiedene Produkte. Mit 8 mol Anilin oder *p*-Toluidin bilden sich die Isoindoline **11a, b** in Benzollösung bereits bei Raumtemperatur. In ätherischer Lösung entstehen dagegen mit 6 mol Anilin oder *p*-Toluidin die bicyclischen Diimine **2a, b**. Die weitere Umsetzung von **2a, b** mit den aromatischen Aminen im Molverhältnis 1:1 in Benzol führt zu den Diiminoisindolinen **8a** bzw. **b**. Nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Anilinhydrochlorid wird **11a** aus **2a** gebildet. — Es wird ein Reaktionsablauf über die Zwischenstufen **3, 12, 13** und **14** diskutiert, wobei angenommen wird, daß **14** je nach den Reaktionsbedingungen durch Dehydrierung zu **8a** oder durch Umprotonierung zu **11a** aromatisiert. Der Nachweis der Zwischenstufe **14** gelingt bei der Umsetzung von **2a** mit Anilin in Gegenwart von Acetylendicarbonsäureester. An Stelle des instabilen *Diels-Alder*-Adduktes **15** wird das 1,4-Naphthochinon-dianil **16** isoliert.

Polyhalogenated Bicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trienes, VII¹⁾

Aromatizing Nucleophilic Substitutions with Primary Aromatic Amines

The bicyclic compound **1a** reacts with primary aromatic amines to give different products. With 8 moles of aniline or *p*-toluidine in benzene solution the isoindolines **11a, b** are obtained even at room temperature. On the other hand when **1a** is treated with 6 moles of aniline or *p*-toluidine in ether the bicyclic diimines **2a, b** are produced. Further treatment of **2a, b** with 1.0 moles of the aromatic amines in benzene yields the diiminoisindolines **8a, b**. In the presence of aniline hydrochloride however the reaction turns to **11a**. — A mechanism is proposed, consisting of a series of the steps **3, 12, 13**, and **14**. The intermediate **14** is considered to aromatize and to form **8a** by dehydrogenation or **11a** by proton migration under the different reaction conditions. In the reaction of **2a** with aniline **14** could be trapped by acetylene dicarboxylic ester. Instead of the unstable *Diels-Alder* adduct **15** the 1,4-naphthoquinone derivative **16** was isolated.

Perchlorbicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trien (**1a**) wird von nucleophilen Agenzien sehr leicht unter Aromatisierung des Sechsrings nach dem Prinzip einer doppelten S_N2'-Reaktion am Vierring angegriffen²⁾. Mit primären aliphatischen Aminen bleibt die Umsetzung immer auf der Stufe der Diimine stehen. Sekundäre aliphatische Amine haben einen

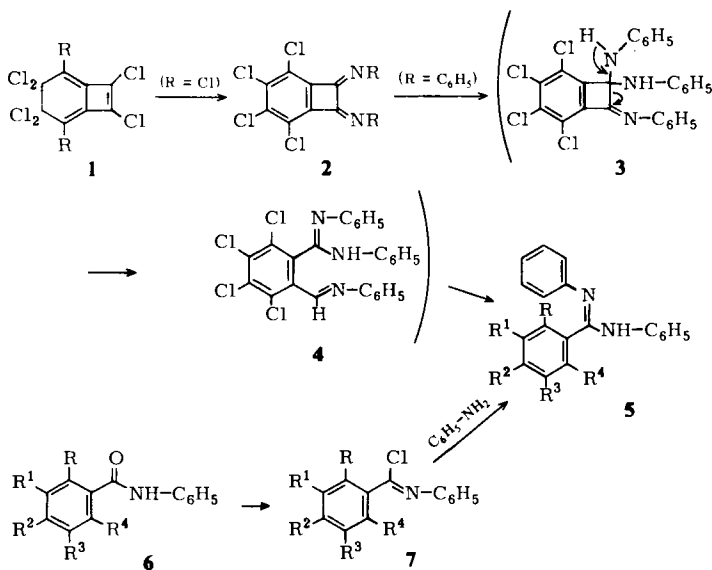
¹⁾ VI. Mittel.: A. Roedig und V. Kimmel, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ A. Roedig, H. H. Bauer, G. Bonse und R. Ganns, Chem. Ber. 107, 558 (1974).

komplizierten Reaktionsverlauf unter Erhaltung oder Aufspaltung des Vierringes zur Folge. In der Reaktion mit Ammoniak wird ein C-Atom des Systems als Formamid abgespalten und 2,3,4,5-Tetrachlorbenzonitril als aromatisches Endprodukt gebildet³⁾.

Eine neue Variante des in den Primärschritten stets gleichartigen aber im weiteren Verlauf recht unterschiedlichen Reaktionsverhaltens von **1a** beobachteten wir bei seiner Umsetzung mit Anilin in absol. Benzol. Hierbei entsteht bereits bei Raumtemperatur in 93proz. Rohausbeute ein hellgelbes Produkt vom Schmp. 280–282 °C, dessen Konstitution und Bildungsweise aufzuklären uns verhältnismäßig einfach erschien. In weitgehender Analogie zum Ablauf der Ammoniakreaktion von **1a** konnte man nämlich die Anlagerung eines weiteren Moleküls Anilin an das primär gebildete Diimin **2a** annehmen. Die Deprotonierung des Adduktes **3** durch überschüssige Base würde dann die Öffnung des Vier-ringes einleiten und nach dem Angriff eines weiteren Anilin-Moleküls auf die Zwischenstufe **4** durch Abspaltung eines C-Atoms als Diphenylformamidin das Diphenylbenzamid **5a** liefern.

Da in **5a** die *o*-Stellung zur C=N-Brücke im chlosubstituierten Kern für einen nucleophilen und im chlorfreien Kern für einen elektrophilen Angriff aktiviert ist und die Elementaranalyse des „Anilinproduktes“ sehr gut auf C₁₉H₁₁Cl₃N₂ (**5a** – HCl) stimmte, wurde für dieses zunächst die Konstitution eines tetrachlosubstituierten 9-Anilino-phenanthridins in Betracht gezogen⁴⁾.



1	R	2	R	5, 6	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	Cl	a	C ₆ H ₅	a	Cl	Cl	Cl	Cl	H
b	Br	b	C ₆ H ₄ -CH ₃ (<i>p</i>)	b	Cl	H	H	H	H
				c	Cl	H	H	H	Cl
				d	Br	Cl	Cl	Br	H

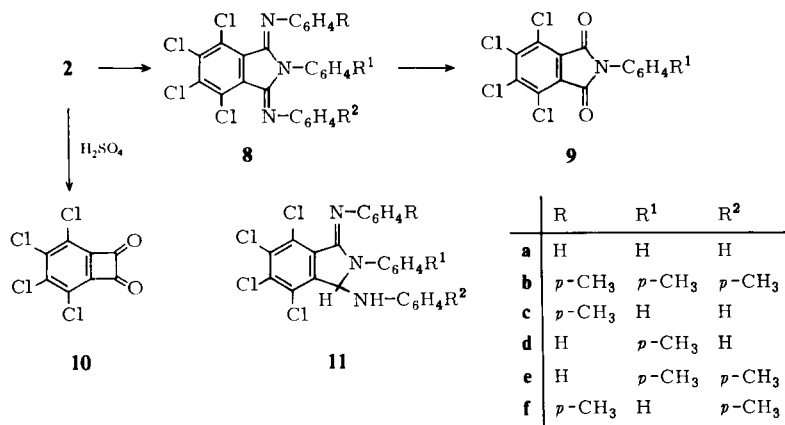
³⁾ A. Roedig, G. Bonse, R. Helm, R. Ganns und U. Kühnel, Chem. Ber. **107**, 920 (1974).

⁴⁾ Dissertation R. Helm, Univ. Würzburg 1968.

Das UV-Spektrum (in Methanol) des aus 9-Chlorphenanthridin mit Anilin dargestellten 9-Anilinophenanthridins⁵⁾ ist mit dem des „Anilinproduktes“ gut vergleichbar. Dieses besitzt Maxima bei 227 nm ($\log \epsilon$ 4.40), 288 (3.92), 321 (3.83) und 332 (3.82), die sich beim 9-Anilino-phenanthridin bei 242 (4.53), 270 (4.23)⁶⁾, 332 (3.96) und 345 (3.96) wiederfinden. Die hypsochrome Verschiebung durch Chlorsubstituenten erschien, da dieser Effekt bei einer Häufung von Fluor- atomen in aromatischen Kernen bekannt ist⁷⁾, nicht allzu bedenklich. Das IR-Spektrum (KBr) des Anilinproduktes, das neben der NH-Schwingung (3268 cm^{-1}) vier zum Teil aufgespaltene Banden bei 1660, 1580, 1520, 1442 cm^{-1} aufweist, widerspricht dem nicht.

Um zu prüfen, ob ein Phenanthridinringschluß unter den Bedingungen der Anilinreaktion von **1a** tatsächlich möglich ist⁸⁾, wurden die Diphenylbenzamidine **5b, c** nach bekannten Methoden⁹⁾ aus den Säureaniliden **6b, c** über die Imidchloride **7** dargestellt. Mit Diphenylformamidin in Benzollösung bei Raumtemperatur ließ sich die gewünschte Reaktion jedoch an keinem der *o*-chlorsubstituierten Diphenylbenzamidine herbeiführen.

Ein erster Hinweis auf einen andersartigen Reaktionsverlauf ergab sich, als der zu **1a** analog gebaute, in 2- und 5-Stellung dibromsubstituierte Bicyclus **1b** zugänglich war¹⁾ und der Anilinreaktion unter den gleichen Bedingungen unterworfen wurde. Die Elementaranalyse der gelben Substanz (Schmp. $268 - 269^\circ \text{C}$) stimmte für ein Produkt **5d** – HBr in keiner Weise. Vielmehr mußte man aus $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_3$ ableiten, daß nicht 3 sondern 4 Halogenatome und die 8 C-Atome des Bicyclus erhalten geblieben waren. Die restlichen 18 C-Atome entstammen 3 Anilinmolekülen. Tatsächlich ist die Elementaranalyse des Anilinproduktes von **1a**, wenn auch weniger gut, mit der entsprechenden Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_3$ in Einklang zu bringen¹⁰⁾.



⁵⁾ Das Produkt (Schmp. $157 - 158^\circ \text{C}$) ist identisch mit der aus Phenanthridin-*N*-oxid und Phenylisocyanat erhaltenen und als 6-Anilinophenanthridin bezeichneten Verbindung, *H. Seidl, R. Huisgen* und *R. Grashey*, Chem. Ber. **102**, 926 (1969).

⁶⁾ Als Schulterstelle ausgebildet.

⁷⁾ *H. Sponer*, J. Chem. Phys. **22**, 234 (1954).

⁸⁾ Eine Analogie bietet die Phenanthridinsynthese aus *o*-Chlorbenzanilid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak, *S. V. Kessar* und *M. Singh*, Tetrahedron Lett. **1969**, 1155.

⁹⁾ *O. Wallach*, Liebigs Ann. Chem. **184**, 80 (1877); Org. Syn. Col. Vol. IV, 383 (1963).

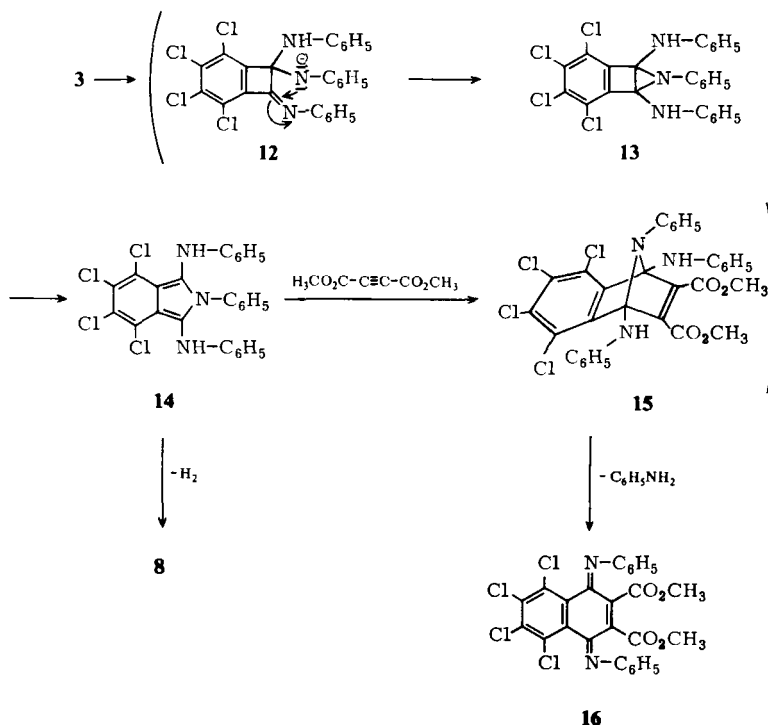
¹⁰⁾ Wegen der Schwerlöslichkeit läßt sich die Mol.-Masse des Anilinproduktes nicht kryoskopisch bestimmen. Eine massenspektroskopische Bestimmung, die diese Formel bestätigte, war erst zu einem späteren Zeitpunkt möglich, vgl. exp. Teil, erster Abschnitt.

Die endgültige Aufklärung des Reaktionsablaufes gelang, als die postulierte Zwischenstufe, das Diimin **2a** und das analoge Diimin **2b** aus **1a** und *p*-Toluidin, isoliert und in Kreuzungsversuche mit *p*-Toluidin bzw. Anilin eingesetzt werden konnten.

Die Diimine **2a** und **b** zeigen im IR-Spektrum (KBr) jeweils zwei C=N-Banden bei 1689 und 1656 bzw. 1692 und 1654 cm^{-1} . Die Hydrolyse mit konz. Schwefelsäure führt konstitutionsbeweisend jeweils zum bekannten Diketon **10**. Überraschenderweise ergab nun aber die Umsetzung von **2a** mit weiterem Anilin (Molverhältnis 1 : 1) in siedendem Benzol nicht das schon bekannte „Anilinprodukt“ von **1a** sondern eine orangefarbene Verbindung (Schmp. 265–267°C), die sich – der Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{N}_3$ entsprechend – davon durch den Mindergehalt von 2 H-Atomen unterscheidet.

Im folgenden wird gezeigt, daß es sich dabei um das Diiminoisindolin **8a** und bei dem ursprünglichen Anilinprodukt um dessen Dihydroderivat **11a** handelt. Analog **8a** entsteht **8b** aus **2b** und *p*-Toluidin.

Die IR-Spektren (KBr) von **8a** und **b** enthalten jeweils eine C=N-Schwingung bei 1653 bzw. 1647 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3/TMS extern) von **8b** treten neben dem Aromatenmultiplett $\delta = 6.70$ ppm (12H) zwei Singulets der Methylprotonen bei 2.45 (6H) und 2.38 (3H) auf. Die Hydrolyse mit konz. Salzsäure lieferte in Analogie zum Verhalten anderer Diiminoisindoline¹¹⁾ die Tetrachlorphthalimide **9a**, **b**¹²⁾.



¹¹⁾ P. T. Clark, J. A. Elvidge und J. H. Golden, J. Chem. Soc. 1956, 4135.

¹²⁾ C. Graebe und J. Buenzod, Ber. Deut. Chem. Ges. 32, 1991 (1899); D. S. Pratt und G. A. Perkins, J. Amer. Chem. Soc. 40, 198 (1918).

Um nun die Bildung der Diiminoisindoline **8** zu erklären, muß wie zuvor die Addition eines Moleküls Arylamin zum Addukt **3** angenommen werden, dessen Deprotonierung über **12** zur Angliederung eines Aziridinringes führt. Die Valenzisomerisierung der Zwischenstufe **13** zum Isoindolderivat **14** wird durch die Aufhebung der Ringspannung und die Umwandlung **14** → **8** unter formaler Wasserstoffabspaltung durch die Rearomatisierung begünstigt.

Die postulierten Reaktionsschritte **13** → **14** und **14** → **8** sind durch Analogien belegbar. 1,2-Dihalogenbenzocyclobutene wandeln sich mit aromatischen Aminen und Triisopropanolamin als Hilfsbase in DMSO bei 100 °C über ein **13** entsprechendes Äthylenimin-derivat in *N*-Arylisoindoline um¹³⁾. Aromatisierende Dehydrierungen sind bei 1,3-dipolaren Additionen mit Azomethin-yliden mehrfach an den gebildeten 5-gliedrigen *N*-Heterocyclen „im Schoß der Reaktion“ beobachtet worden¹⁴⁾. Während dort als Wasserstoffakzeptor überschüssiges Dipolarophil vermutet wird, könnte es hier das Diimin **2** sein, das den Wasserstoff aufnimmt.

Sollte nun bei der Bildung von **8a** aus dem Diimin **2a** wirklich intermediär das Isoindolderivat **14** auftreten, so müßte es als sehr reaktives Dien in einer *Diels-Alder*-Reaktion abfangbar sein. Tatsächlich wurde bei der Umsetzung von **2a** mit Anilin und Acetylendicarbonsäure-dimethylester neben **8a** in 30proz. Ausbeute ein orangegelbes Produkt erhalten, dessen Elementaranalyse und spektroskopische Daten diesen Sachverhalt bestätigen. Das Addukt **15** spaltet unter den Reaktionsbedingungen in siedendem Benzol ein Molekül Anilin ab und geht so in das 1,4-Naphthochinon-dianil **16** über. Keinesfalls ist **16** direkt aus **2a** entstanden, denn dieses reagiert mit Acetylendicarbonsäureester in siedendem Benzol nicht.

Das IR-Spektrum (KBr) von **16** zeigt neben dem Estercarbonyl (1724 cm^{-1}) drei mittelstarke Banden im Doppelbindungsbereich bei 1656, 1623 und 1580 cm^{-1} . Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS extern) erscheint das Aromatenmultiplett bei $\delta = 6.80$ ppm (10H) und das Singulett der Methylprotonen bei $\delta = 2.16$ (6H).

Auch die ersten Reaktionsschritte **2** → **3** und die Deprotonierung von **3** zum ring-schließenden Anion **12** lassen sich beweisen. Prinzipiell kann jedes der beiden *N*-Atome in der Aminalgruppierung von **3** ein Proton abgeben und somit Heteroatom der Folgeprodukte werden. Bei Aminresten unterschiedlicher Basizität wird aber, wenn **3**, **12** und **13** reale Zwischenstufen sind, jeweils das *N*-Atom des basischeren Aminrestes im Heterocyclus auftreten. Unter diesem Gesichtspunkt ist es leicht verständlich, daß bei Kreuzungsversuchen mit **2a** und *p*-Toluidin bzw. **2b** und Anilin wegen zu geringer *pK_a*-Differenzen lediglich die Isomerenmische **8c**, **d** bzw. **8e**, **f** entstehen, die sich nicht trennen lassen und trotz unscharfer Schmelzpunkte stimmende Elementaranalysen ergeben. Geht man aber vom Diimin **17**³⁾ aus, so werden wegen der erheblichen Basizitätsunterschiede von Methylamin ($10.63^{15)}$, *p*-Toluidin (5.10^{16}) und *p*-Chloranilin (3.98^{16}) einheitlich die Diiminoisindoline **18a** bzw. **b** erhalten, wie deren Hydrolyse zum *N*-Methylphthalimid **19** beweist.

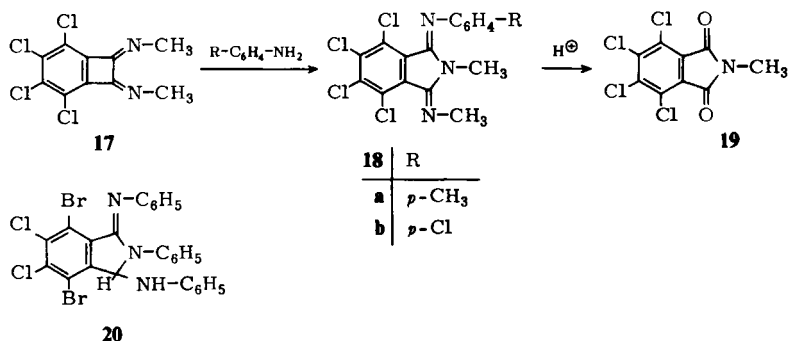
¹³⁾ R. Kreher und J. Seubert, *Angew. Chem.* **78**, 984 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 967 (1966).

¹⁴⁾ R. Huisgen, R. Grashey und E. Steingruber, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1441.

¹⁵⁾ D. H. Everett und W. F. K. Wynne-Jones, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **177**, 499 (1941).

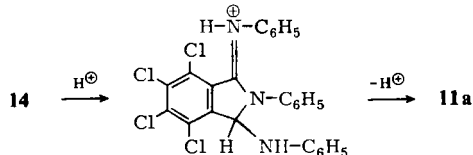
¹⁶⁾ H. F. Hall und M. R. Sprinkle, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 3469 (1932).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3/TMS extern) von **18a** zeigt drei Singulets der Methylprotonen bei $\delta = 3.60$ ppm (3H), 3.03 (3H) und 2.36 (3H), wobei das letztgenannte der Methylgruppe am Benzolkern zukommt. Da im Spektrum des Diimins **17** ein Singulett bei 3.51 auftritt, ist das Signal 3.60 von **18a** und entsprechend 3.65 von **18b** den Protonen der Methyliminogruppe zuzuordnen. Die Signale 3.03 von **18a** und entsprechend 3.01 von **18b** gehören zur N-CH_3 -Gruppe im Heterocyclen, wie das Singulett 3.21 von **19** erkennen läßt.



Wie ist nun die Bildung des ursprünglichen „Anilinproduktes“ zu verstehen? Dieses besitzt die Konstitution **11a** und keinesfalls die des isomeren Isoindols **14**, denn es läßt sich nur schwer und in sehr geringer Ausbeute zu **8a** dehydrieren. Dementsprechend ist das Reaktionsprodukt von **1a** mit *p*-Toluidin durch **11b** und das von **1b** mit Anilin durch **20** wiederzugeben.

Der Verlauf der Reaktion von **1a** mit Anilin ist stark pH-abhängig. Zur Bildung von **11a** aus **1a** sind mindestens 8 Moleküle Anilin erforderlich, wovon 6 bis zur Stufe des Diimins **2a** verbraucht werden und 4 Moleküle Anilinhydrochlorid nebenbei ergeben. Nur bei Anwesenheit des Hydrochlorids führt die Reaktion von **2a** mit Anilin in Benzol, wie ein entsprechender Versuch im Molverhältnis 5 : 1 : 1.1 zeigt, zu **11a**, und zwar unter den Bildungsbedingungen von **11a** aus **1a** bereits bei Raumtemperatur. Andernfalls entsteht, wie bereits beschrieben, in siedendem Benzol das Diiminoisoidolin **8a**¹⁷⁾. Dies legt die Vermutung nahe, daß die spezifische Reaktionsführung zu **11a** einer zusätzlichen Säurekatalyse an einer den beiden Reaktionen gemeinsamen Zwischenstufe bedarf. Diese kann nur das Isoindol **14** sein, dessen Aromatisierungsbestreben sowohl durch Dehydrierung zu **8a** als auch durch Umprotonierung zu **11a** befriedigt wird.



Ein säurekatalysierter Ringschluß der eingangs diskutierten Aldiminzwischenstufe **4** zu **11a** ist wenig wahrscheinlich. Die anionische Vorstufe **12** müßte dann in zwei verschiedenen Richtungen weiterreagieren können, und bei der Umsetzung von **2a** mit Anilin in Abwesenheit des Hydrochlorids müßte neben **8a** auch **4** als Reaktionsprodukt auftreten, wofür sich keinerlei Anhaltspunkt ergibt.

¹⁷⁾ Bei Raumtemperatur reagiert **2a** mit Anilin sehr langsam und unvollständig.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

1-Anilino-4,5,6,7-tetrachlor-2-phenyl-3-(phenylimino)isoindolin (11a)

a) Aus **1a** mit *Anilin*: 1.0 g (2.6 mmol) **1a**¹⁸⁾ in 40 ml absol. Benzol wird bei Raumtemp. mit 2.0 g (21.5 mmol) frisch dest. Anilin verrührt, wobei sofort Erwärmung, Gelbfärbung und Trübung auftritt. Nach 12 h wird vom Anilinhydrochlorid abfiltriert und die Benzollösung i. Vak. eingedampft. Nach dem Aufnehmen in absol. Äther wird filtriert und der Äther wieder abgezogen. Rohausb. 0.9 g (93%). Zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 280–282 °C (aus wäbr. Aceton).

$C_{26}H_{17}Cl_4N_3$ (513.3)¹⁹⁾ Ber. C 60.84 H 3.34 Cl 27.63 N 8.19

Gef. C 61.08 H 3.21 Cl 28.29 N 7.52

Mol.-Masse 511 (massenspektrometr., bezogen auf ³⁵Cl)

b) Aus **2a** mit *Anilin* und *Anilinhydrochlorid*: 2.0 g (4.8 mmol) **2a** werden mit 0.5 g (5.4 mmol) Anilin und 3.0 g (23.2 mmol) Anilinhydrochlorid in 20 ml absol. Benzol 14 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Benzols i. Vak. wird der Rückstand in Äther und Wasser aufgenommen und die Ätherlösung mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der getrockneten Ätherlösung isoliert man 1.5 g (62%) ockerfarbendes Pulver. Zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 280–282 °C (aus Aceton). IR-Spektrum identisch mit dem des nach a) dargestellten Produktes.

4,5,6,7-Tetrachlor-1-p-toluidino-2-p-tolyl-3-(p-tolylimino)isoindolin (11b): Analog **11a** aus 1.0 g (2.6 mmol) **1a**¹⁸⁾ mit 2.5 g (23.3 mmol) *p*-Toluidin in 25 ml Benzol in 3 h. Rohausb. 0.8 g (55%). Gelbe Kristalle vom Schmp. 284–286 °C (aus wäbr. Aceton).

$C_{29}H_{23}Cl_4N_3$ (555.3)²⁰⁾ Ber. C 62.72 H 4.17 Cl 25.54 N 7.57

Gef. C 62.62 H 3.82 Cl 25.53 N 7.40

1-Anilino-4,7-dibrom-5,6-dichlor-2-phenyl-3-(phenylimino)isoindolin (20): Analog **11a** aus 1.0 g (2.13 mmol) **1b**¹⁾ mit 1.8 g (19.3 mmol) Anilin in 40 ml Benzol in 12 h. Gelbe Kristalle vom Schmp. 268–269 °C (aus wäbr. Aceton).

$C_{26}H_{17}Br_2Cl_2N_3$ (602.2) Ber. C 51.86 H 2.85 Br 26.54 Cl 11.78 N 6.98

Gef. C 51.99 H 2.61 Br 26.70 Cl 11.85 N 6.85

9-Anilinophenanthridin: 1.0 g (4.7 mmol) 9-Chlorphenanthridin²¹⁾ wird mit 0.87 g (9.3 mmol) Anilin in 15 ml absol. Benzol 3 h zum Sieden erhitzt. Man saugt vom Anilinhydrochlorid ab und dampft die Lösung i. Vak. ein. Rohausb. 1.0 g (84%). Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 154–156 °C (aus Benzin 50–70 °C). Lit.⁵⁾-Schmp. 157–158 °C.

9-p-Toluidinophenanthridin: Analog aus 0.5 g (2.4 mmol) 9-Chlorphenanthridin²¹⁾ mit 0.5 g (4.7 mmol) *p*-Toluidin in 8 ml absol. Benzol. Ausb. 0.6 g (86%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 123–126 °C (aus Benzin 50–70 °C/Chloroform).

$C_{20}H_{16}N_2$ (284.4) Ber. C 84.47 H 5.67 N 9.85 Gef. C 83.84 H 5.70 N 9.28

2-Chlor-N,N'-diphenylbenzamidin (5b): 0.9 g (3.9 mmol) **6b**²²⁾ werden mit 0.82 g (3.9 mmol) PCl_5 vermischt und langsam erwärmt, bis sich eine gelbbraune Flüssigkeit gebildet hat. Hierzu tropft man 0.72 g (7.8 mmol) Anilin in 5 ml absol. Benzol, rührt $\frac{1}{2}$ h bei Raumtemp., saugt vom Anilinhydrochlorid ab und dampft die Lösung i. Vak. ein. Der Rückstand wird $\frac{1}{2}$ h mit 28proz. wäbr.

¹⁸⁾ A. Roedig, G. Bonse, R. Helm und R. Kohlhaupt, Chem. Ber. **104**, 3378 (1971).

¹⁹⁾ Ber. für $C_{19}H_{11}Cl_3N_2$ (373.7) C 61.06 H 2.96 Cl 28.46 N 7.50

²⁰⁾ Ber. für $C_{21}H_{15}Cl_3N_2$ (401.7) C 62.78 H 3.76 Cl 26.47 N 6.97

²¹⁾ C. Graebe und C. A. Wänder, Liebigs Ann. Chem. **276**, 245 (1893).

²²⁾ M. M. P. J. Montagne und S. A. Koopal, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **29**, 143 (1910).

NH₃ auf 60°C erwärmt, abgesaugt und aus Chloroform/Benzin (50–70°C) umkristallisiert. Ausb. 0.82 g (70%) farblose Blättchen vom Schmp. 116–118°C.

C₁₉H₁₅ClN₂ (306.8) Ber. C 74.38 H 4.92 Cl 11.55 N 9.13
Gef. C 73.70 H 5.05 Cl 11.85 N 9.32

2,6-Dichlor-N,N'-diphenylbenzamidin (**5c**): Analog aus 1.0 g (3.8 mmol) **6c**²³⁾ mit 0.8 g (3.8 mmol) PCl₅ und 0.7 g (7.6 mmol) Anilin in 5 ml absol. Benzol. Ausb. 0.83 g (65%) farblose Nadeln vom Schmp. 139–142°C (aus wäbr. Äthanol).

C₁₉H₁₄Cl₂N₂ (341.2) Ber. C 66.92 H 4.13 Cl 20.79 N 8.21
Gef. C 65.95 H 4.06 Cl 21.47 N 8.22

2,3,4,5-Tetrachlor-7,8-bis(phenylimino)bicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien (**2a**): 2.0 g (5.2 mmol) **1a**¹⁸⁾ in 50 ml absol. Äther werden tropfenweise mit 2.9 g (31.2 mmol) frisch dest. Anilin verrührt. Man rührt noch 2 h bei Raumtemp. weiter. Dann wird das in Äther schwer lösliche **2a** zusammen mit dem Anilinhydrochlorid abgesaugt, dieses mit Wasser entfernt und der Rückstand getrocknet. Rohausb. 1.2 g (58%). Zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 198–199°C (aus Benzin 50–70°C).

C₂₀H₁₀Cl₄N₂ (420.1) Ber. C 57.18 H 2.39 Cl 33.75 N 6.66
Gef. C 56.40 H 2.59 Cl 33.80 N 6.97

Mol.-Masse 418 (massenspektrometr., bezogen auf ³⁵Cl)

2,3,4,5-Tetrachlor-7,8-bis(p-tolylimino)bicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien (**2b**): Analog **2a** aus 2.0 g (5.2 mmol) **1a**¹⁸⁾ in 50 ml absol. Äther mit 3.34 g (31.2 mmol) p-Toluidin. Rohausb. 1.5 g (62%) gelbe Nadeln vom Schmp. 251–254°C (aus Benzin 50–70°C).

C₂₂H₁₄Cl₄N₂ (450.2) Ber. C 58.70 H 3.58 Cl 31.50 N 6.22
Gef. C 58.45 H 3.23 Cl 31.68 N 6.40

Perchlorbicyclo[4.2.0]octa-1(6),2,4-trien-7,8-dion (**10**): 0.2 g (0.48 mmol) Diimin **2a** oder 0.2 g (0.45 mmol) Diimin **2b** werden bis zur homogenen Lösung mit 10 ml konz. Schwefelsäure bei Raumtemp. gerührt. Durch Aufgießen auf Eis, Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Umkristallisieren aus Benzin (90–110°C) erhält man 74–78 mg (59–66%) gelbe Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 220°C (Lit.¹⁸⁾).

4,5,6,7-Tetrachlor-2-phenyl-1,3-bis(phenylimino)isoindolin (**8a**)

a) Aus dem Diimin **2a** mit Anilin: 1.0 g (2.4 mmol) **2a** werden mit 0.23 g (2.5 mmol) Anilin in 50 ml absol. Benzol 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand mit 10 ml Methanol digeriert und durch Anreiben zur Kristallisation gebracht. Rohausb. 0.75 g (63%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 265–267°C (aus Aceton).

C₂₆H₁₅Cl₄N₃ (511.2) Ber. C 61.08 H 2.96 Cl 27.74 N 8.22
Gef. C 60.88 H 2.96 Cl 27.65 N 7.94

Mol.-Masse 509 (massenspektrometr., bezogen auf ³⁵Cl)

b) Durch Dehydrierung von **11a**: 1.0 g (2 mmol) **11a** werden mit 0.5 g (3.2 mmol) KMnO₄ in 100 ml Aceton 4 h auf 40°C erwärmt. Man filtriert vom Mangandioxid ab und versetzt mit 50 ml Wasser. Durch Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen gewinnt man 0.12 g (12%) Rohprodukt. Orangefarbene Kristalle vom Schmp. 264–266°C (aus Aceton). IR-Spektrum identisch mit dem des nach a) dargestellten Produktes.

4,5,6,7-Tetrachlor-2-p-tolyl-1,3-bis(p-tolylimino)isoindolin (**8b**): Analog **8a** aus 1.0 g (2.2 mmol) **2b** mit 0.25 g (2.3 mmol) p-Toluidin. Rohausb. 0.66 g (54%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 198–199°C (aus Aceton).

C₂₉H₂₁Cl₄N₃ (553.3) Ber. C 62.95 H 3.83 Cl 25.63 N 7.59
Gef. C 62.82 H 4.16 Cl 25.79 N 7.27

²³⁾ B. V. Milborrow, Weed Res. 5, 332 (1965) [C. A. 64, 13314h (1966)].

4,5,6,7-Tetrachlor-N-phenylphthalimid (9a): 1.0 g (2.0 mmol) **8a** werden in 20 ml konz. Salzsäure 6 h auf 40°C erwärmt. Durch Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 0.62 g (88%) farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. ^{1,2)} 269–271°C (aus Aceton). – IR (KBr): 1710, 1760 cm⁻¹ (CO).

4,5,6,7-Tetrachlor-N-p-tolylphthalimid (9b): Analog **9a** aus 1.0 g (1.8 mmol) **8b**. Rohausb. 0.55 g (81%) farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. ^{1,2)} 206°C (aus Äthanol). – IR (KBr): 1710, 1760 cm⁻¹ (CO).

5,6,7,8-Tetrachlor-2,3-bis(methoxycarbonyl)-1,4-naphthochinon-dianil (16): 1.0 g (2.4 mmol) **2a** werden mit 0.23 g (2.5 mmol) Anilin und 1.0 g (7.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester 4 h in 30 ml absol. Benzol zum Sieden erhitzt. Das beim Abdampfen des Benzols i. Vak. zurückbleibende dunkelrote Öl erstarrt beim Anreiben mit wenig Äthanol teilweise. Durch Abpressen auf Ton erhält man 0.8 g orangefarbenes Pulver, das in 60 ml siedendem Äthanol aufgenommen wird. Beim Abkühlen und Anreiben kristallisieren 0.4 g (31%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 219–221°C analysenrein aus.

$C_{26}H_{16}Cl_4N_2O_4$ (562.2) Ber. C 55.54 H 2.87 Cl 25.22 N 4.98
Gef. C 55.70 H 2.95 Cl 25.37 N 5.14
Mol.-Masse 560 (massenspektrometr., bezogen auf ³⁵Cl)

Aus der Mutterlauge von **16** lassen sich 0.25 g mit wenig **16** verunreinigtes **8a** isolieren.

Umsetzung des Diimins 2a mit p-Toluidin: 0.6 g (1.4 mmol) **2a** werden mit 0.3 g (2.8 mmol) *p*-Toluidin 6 h in 20 ml absol. Benzol zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgedampft und der Rückstand in Wasser und Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wird mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Das rötliche Öl erstarrt auf Zugabe von wenig Petroläther (30–50°C) bei 0°C kristallin. Rohausb. 0.47 g (62%). Gemisch von **4,5,6,7-Tetrachlor-2-phenyl-1-phenylimino-3-(p-tolylimino)isoindolin (8e)** und **4,5,6,7-Tetrachlor-1,3-bis(phenylimino)-2-p-tolylisoindolin (8d)**, orangefarbene Blättchen vom Schmp. 173–179°C (aus Benzol).

$C_{27}H_{17}Cl_4N_3$ (525.3) Ber. C 61.74 H 3.26 Cl 27.00 N 8.00
Gef. C 61.50 H 3.74 Cl 27.18 N 7.21

Umsetzung des Diimins 2b mit Anilin: Wie zuvor aus 0.6 g (1.3 mmol) **2b** mit 0.3 g (3.2 mmol) Anilin. Rohausb. 0.51 g (58%) Gemisch von **4,5,6,7-Tetrachlor-1-phenylimino-2-p-tolyl-3-(p-tolylimino)isoindolin (8e)** und **4,5,6,7-Tetrachlor-2-phenyl-1,3-bis(p-tolylimino)isoindolin (8f)**, orangefarbene Blättchen vom Schmp. 161–166°C (aus Benzol).

$C_{28}H_{19}Cl_4N_3$ (539.3) Ber. C 62.36 H 3.55 Cl 26.30 N 7.79
Gef. C 62.20 H 3.72 Cl 26.43 N 7.74

4,5,6,7-Tetrachlor-2-methyl-1-methylimino-3-(p-tolylimino)isoindolin (18a): 2.0 g (6.75 mmol) Diimin **17³⁾** werden mit 1.0 g (9.3 mmol) *p*-Toluidin 6 h in 40 ml absol. Benzol zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abziehen des Benzols i. Vak. verbleibende ölige Rückstand erstarrt, mit 10 ml Methanol angerieben, kristallin. Rohausb. 1.8 g (66%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 180 bis 182°C (aus Benzol).

$C_{17}H_{15}Cl_4N_3$ (403.1) Ber. C 50.65 H 3.75 Cl 35.18 N 10.42
Gef. C 50.75 H 2.93 Cl 35.48 N 10.67

4,5,6,7-Tetrachlor-1-(p-chlorphenylimino)-2-methyl-3-(methylimino)isoindolin (18b): Analog **18a** aus 2.0 g (6.75 mmol) **17³⁾** mit 1.0 g (7.8 mmol) *p*-Chloranilin. Rohausb. 1.6 g (56%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 230–231°C (aus Benzol).

$C_{16}H_{12}Cl_5N_3$ (423.6) Ber. C 45.37 H 2.86 Cl 41.85 N 9.92
Gef. C 45.58 H 3.04 Cl 42.12 N 10.00

4,5,6,7-Tetrachlor-*N*-methylphthalimid (**19**): 1.0 g (2.5 mmol) **18a** oder 1.0 g (2.4 mmol) **18b** werden mit 20 ml konz. Salzsäure 6 h auf 50°C erwärmt. Durch Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 0.60 g Rohprodukt (81%) aus **18a** bzw. 0.59 g (84%) aus **18b**. Farblose Kristalle vom Schmp. 211–213°C (aus Benzol). – IR (KBr): 1720, 1775 cm⁻¹ (CO).

C₉H₃Cl₄NO₂ (298.9) Ber. C 36.16 H 1.01 Cl 47.44 N 4.69

Gef. C 35.98 H 0.99 Cl 47.56 N 4.58

[401/74]