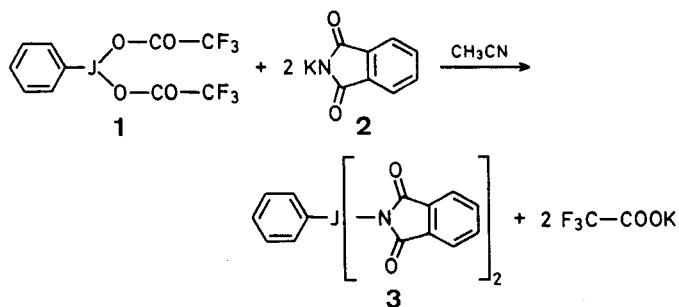


## Phenyliodine(III) Bis(phthalimide): A Novel Polyvalent Iodine Compound

L. HADJIARAPOGLOU, S. SPYROUDIS, A. VARVOGLIS\*

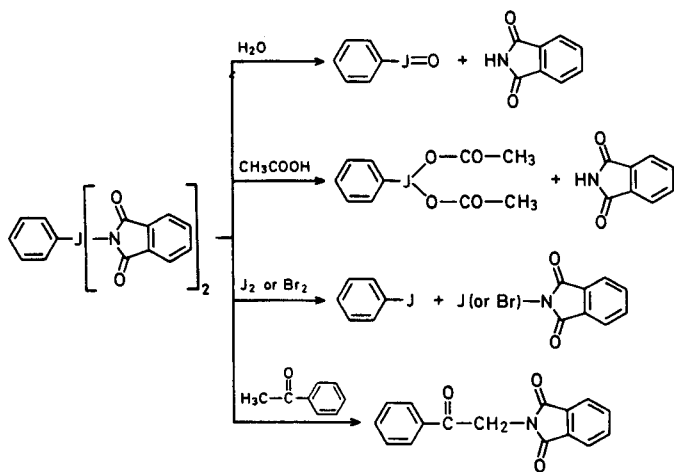
Laboratory of Organic Chemistry, University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

Although aryliodine(III) dicarboxylates are well-known derivatives of trivalent iodine<sup>1</sup>, no analogues with two iodine-nitrogen bonds have been described. We now report the first example of a stable compound of this type: phenyliodine(III) bis(phthalimide) (**3**) which is prepared by the reaction of phenyliodine(III) bis(trifluoroacetate) (**1**) with potassium phthalimide (**2**) in acetonitrile.

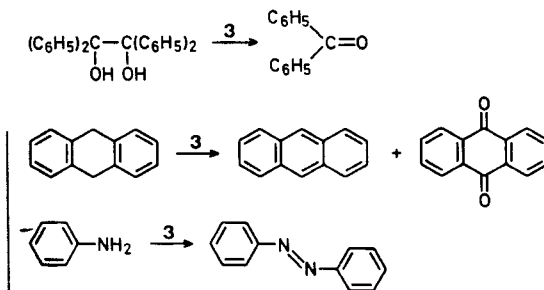


Compound **3** was characterised by microanalysis and mass spectrometry. An alternative structure with iodine-oxygen bonds from the tautomeric form of phthalimide is very unlikely because of the lack of an absorption assignable to the C=N group in the I.R. spectrum and the anti-aromatic character of the 5-membered ring of such a system.

The product **3** is fairly stable thermally; it is hydrolysed slowly by atmospheric moisture and rapidly in solvents containing traces of water to iodosobenzene and phthalimide. It is insoluble in common organic solvents and reactions are generally performed with suspensions of **3** in acetonitrile or carbon tetrachloride. With acetic acid, **3** reacts to give phenyliodine(III) bis[acetate] and phthalimide; with iodine or bromine, iodosobenzene and *N*-iodo- or *N*-bromophthalimide, respectively, are formed. *N*-Iodophthalimide had not been adequately characterised previously<sup>2</sup>. Similar reactions are known to occur between **1** and halogens<sup>3</sup>. Another interesting reaction of **3** is that with acetophenone to give *N*-phenacylphthalimide in low yield.



Compound **3** exhibits mild oxidising properties, e.g. it cleaves benzopinacol to benzophenone in fair yield. This reaction is slow but can be catalysed by addition of dibenzoyl peroxide, demonstrating its free-radical character. Although **3** is less efficient than **1** in this reaction<sup>4</sup>, it is more effective in reaction with 9,10-dihydroanthracene affording a mixture of anthracene and 9,10-anthraquinone (30 and 12% yields, respectively, using dibenzoyl peroxide and equimolar amounts of the reactants). Compound **3** also oxidises aniline to *trans*-azobenzene in 62% yield.



The free-radical character of the reactions of **3** is further demonstrated by the polymerisation of vinyl acetate on being stirred with **3** for 72 h.

### Phenyliodine(III) Bis(phthalimide) (**3**):

Phenyliodine(III) bis(trifluoroacetate) (**1**; 4.5 g, 1.04 mmol) and potassium phthalimide (**2**; 3.7 g, 2.0 mmol) in acetonitrile (100 ml) are stirred at room temperature for 12 h. The off-white precipitate is collected, washed with acetonitrile, and dried in vacuo; yield: 3.6 g (74%). Because of its reactivity and insolubility in organic solvents, an analytical sample is prepared from very dilute solutions of the reactants and thorough washing of the precipitate with various dry solvents, followed by drying in vacuo; m.p. 210–215 °C (dec.).

C <sub>22</sub> H <sub>13</sub> IN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (496.3)	calc.	C 53.23	H 2.62	N 5.65
	found	53.12	2.60	5.64

I.R. (KBr):  $\nu = 1730, 1695, 1680, 1600 \text{ cm}^{-1}$ .

M.S.:  $m/e = 496 (M^+, 0.2\%); 350 (1.2\%); 204 (79\%); 147 (45\%); 127 (39\%)$ .

### *N*-Halophthalimides:

Compound **3** (496 mg, 1 mmol) and iodine (254 mg, 1 mmol) in carbon tetrachloride (25 ml) are stirred for 12 h. A precipitate which cannot be recrystallised because of decomposition (liberation of iodine in chloroform) is obtained; yield: 321 mg (72%); m.p. 236–242 °C (dec). I.R. (Nujol):  $\nu = 1755, 1705, 1605 \text{ cm}^{-1}$ .

M.S.:  $m/e = 273 (35\%); 229 (7\%); 155 (14\%); 147 (87\%); 141 (34\%)$ .

*N*-Bromophthalimide is obtained similarly; yield: 66%; m.p. 205–206 °C (Ref.<sup>5</sup>, m.p. 206–207 °C).

### *N*-Phenacylphthalimide:

Compound **3** (0.5 g, 1.1 mmol) and acetophenone (0.5 g, 5 mmol) are heated at 70 °C for 30 min. The mixture is then triturated with carbon tetrachloride (15 ml) and the product is isolated from the filtrate by column chromatography on silica gel eluting with petroleum ether/chloroform; yield: 58 mg (20%); m.p. 165–166 °C (Ref.<sup>6</sup>, m.p. 165–167 °C).

### Reaction of **3** with Benzopinacol:

Compound **3** (0.5 g, 1.1 mmol) and benzopinacol (366 mg, 1 mmol) are suspended in carbon tetrachloride (25 ml) and the suspension is stirred for 3 days in the presence of dibenzoyl peroxide (10 mg). The mixture is filtered, the filtrate evaporated, and the residue dissolved in ethanol. Addition of a solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine gives benzophenone 2,4-dinitrophenylhydrazone; yield: 240 mg (64%); m.p. 235–239 °C (Ref.<sup>7</sup>, m.p. 238 °C).

The reaction also occurs under reflux (6 h) in the absence of the dibenzoyl peroxide catalyst; yield: 57%.

**Reaction of 3 with Aniline:**

Compound 3 (496 mg, 1 mmol) and aniline (93 mg, 1 mmol) in carbon tetrachloride (20 ml) are stirred for 2 days. The filtered solution is evaporated to dryness and the residue subjected to column chromatography on silica gel eluting with petroleum ether/chloroform to give *trans*-azobenzene; yield: 56 mg (62%); m.p. 62–65 °C (Ref.<sup>7</sup>, m.p. 67–68 °C).

**Reaction of 3 with 9,10-Dihydroanthracene:**

Compound 3 (496 mg, 1 mmol) and 9,10-dihydroanthracene (180 mg, 1 mmol) are stirred in carbon tetrachloride (15 ml) in the presence of dibenzoyl peroxide (10 mg) for 24 h. The mixture is then filtered, the filtrate evaporated to dryness, and the residue column chromatographed on silica gel eluting with petroleum ether/chloroform to give anthracene [yield: 54 mg; (30%); m.p. 212–213 °C (Ref.<sup>7</sup>, m.p. 215–216 °C)] and 9,10-anthraquinone [yield: 25 mg (12%); m.p. 282–285 °C (Ref.<sup>7</sup>, m.p. 286 °C)].

Received: August 9, 1982  
(Revised form: October 4, 1982)

## \* Address for correspondence.

<sup>1</sup> A. Varvoglis, *Chem. Soc. Rev.* **10**, 377 (1981).

<sup>2</sup> (a) *German Patent (DRP)* 102068, I.G. Farbenfabriken, vorm. F. Bayer und Co. (1898); *Chem. Zentralbl.* **1899** I, 1260; *Patentbl.* **20**, 300.

(b) A. L. Fridmann, V. P. Ivshin, *U.S.S.R. Patent* 215954 (1968); *C. A.* **70**, 11373 (1969).

<sup>3</sup> (a) E. B. Merkushev, N. D. Simakhina, G. M. Koveshnikova, *Synthesis* **1980**, 486.

(b) J. Gallos, A. Varvoglis, *J. Chem. Res. (S)* **1982**, 150.

<sup>4</sup> S. Spyroudis, A. Varvoglis, *Synthesis* **1975**, 445.

<sup>5</sup> J. Brecht, H. Hof, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33**, 21 (1900).

<sup>6</sup> J. C. Sheehan, W. A. Bolhofer, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2786 (1950).

<sup>7</sup> A. Vogel, *A Textbook of Practical Organic Chemistry*, 3rd Edn., Longmans, London, 1964.

**Synthese von substituierten 1,3-Dioxolen**

Jochen MATTAY, Walter THÜNKER, Hans-Dieter SCHARF

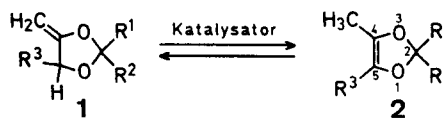
Institut für Organische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen, West-Germany

Über die Einstellung und die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen 4-Methylen-1,3-dioxolanen (**1**) und 4-Methyl-1,3-dioxolen (**2**) und über die Herstellung von **2** aus **1** ist vereinzelt berichtet worden.

So sind eine durch *p*-Toluolsulfonsäure katalysierte Isomerisierung von **1a** zu **2a** und von **1b** zu **2b** beschrieben<sup>1</sup> sowie Angaben über die relative thermodynamische Stabilität von **1b** und **2b** gemacht worden<sup>2,3</sup>; diese Angaben wurden allerdings danach als unkorrekt erkannt<sup>4</sup>, wobei gleichzeitig angenommen wurde, daß die Isomerisierung **1b** → **2b** rein thermisch verläuft<sup>4</sup>. Über weitere thermisch verlaufende Isomerisierungen **1** → **2** ( $R^1 = CCl_3$ ;  $R^2 = H$ ;  $R^3 = H, CH_3, C_6H_5$ ) in Ausbeuten von 72–90% wurde berichtet<sup>5</sup>. Die relative Stabilität von **1a** und **2a** ist auch durch Messung der Gleichgewichtszusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen in Dioxan in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure untersucht worden<sup>6</sup>. Verbindung **2** ( $R^1 = CCl_3$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ) konnte durch Isomerisierung der entsprechenden Verbindung **1** mit einem basischen Linde-Molekularsieb-Katalysator in 24% Ausbeute erhalten werden<sup>7</sup>. Auch in unserem Laboratorium wurden Hinweise auf die Möglichkeit der Herstellung von Verbindungen **2** durch sauer katalysierte Isomerisierung von **1** gefunden<sup>8,9</sup>.

Die präparative Herstellung der hydrolyse-empfindlichen und polymerisationsfreudigen 4-Methyl-1,3-dioxole **2** aus **1** in guten Ausbeuten gelingt nach allen bisher beschriebenen Verfahren nicht. Im allgemeinen ist *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator ungeeignet, weil durch sie die Polymerisation stark beschleunigt wird<sup>10</sup>.

Im folgenden beschreiben wir ein Verfahren zur präparativ ergebigen Synthese der 4-Methyl-1,3-dioxole **2** aus den 4-Methylen-1,3-dioxolanen **1**<sup>a,\*</sup>.



1,2	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	H	H	H
b	CH <sub>3</sub>	H	H
c	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
d	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H
e	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H
f	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H
g	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ -CH-C_3H_7-n \end{array}$	H	H
h	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
i	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H
j	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H
k		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H
l		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	H
m	H	H	CH <sub>3</sub>
n	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
o	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>

\* Zur Herstellung von **1a** und **1o** siehe Lit.<sup>18,21</sup> und von **1b**–**1n** Lit.<sup>11</sup>.

Die säure-katalysierte Isomerisierung eignet sich nur zur Herstellung von niedrig siedenden, in 2-Stellung unsubstituierten 4-Methyl-1,3-dioxolen (**2a, m**) aus **1**. Zur Isolierung werden die 4-Methyl-1,3-dioxole unter möglichst schonenden Bedingungen über eine wirksame Kolonne aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert.

In allen anderen Fällen kann eine protonen-katalysierte Ringöffnung von **1** unter Bildung von  $\alpha$ -(1-Alkenyloxy)-ketonen (**3**) erfolgen<sup>11</sup>. Der Ringöffnung vorgelagert ist ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen **1** und **2**. Die anschließende Umlagerung zu **3** und auch die Spaltungsreaktion zu **4** und **5**<sup>12</sup> verlaufen dagegen langsam. Über den detaillierten Mechanismus werden wir gesondert berichten<sup>13</sup>.

Die Isomerisierung im basischen Medium ist allgemeiner anwendbar. Als besonders geeignete Base erwies sich Kalium-*t*-butoxid in Dimethyl-sulfoxid<sup>14,15</sup> oder in Hexamethylphosphorsäure-triamid (HMPT)<sup>16</sup>. Obwohl die Isomerisierung in Dimethyl-sulfoxid bereits bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden abläuft, erwies sich eine Reaktionstemperatur von ~80 °C als optimal. Bei einem 0.2 molaren Ansatz stellt sich

## \* Anmerkung bei der Korrektur:

Auch die Isomerisierung mit Hilfe des Ruthenium-Katalysators  $H_2Ru[P(C_6H_5)_3]_4$ , der erfolgreich zur Synthese von 1-Alkenyl-alkylacetalen aus den entsprechenden Allyl-Verbindungen eingesetzt worden ist<sup>24</sup>, verlief hier unbefriedigend: bei 120–160 °C isomerisierten **1h** und **1k** zwar untergeordnet zu **2h** bzw. **2k**, Hauptreaktion war jedoch analog zur Protonen-Katalyse die Ringöffnung zu den entsprechenden  $\alpha$ -(1-Alkenyloxy)-Ketonen **3** – insbesondere bei höheren Temperaturen. Sogar bei **1m** (in 2-Stellung unsubstituiert) wurde eine Isomerisierung zu **2m** nicht beobachtet. Oberhalb 150 °C fand lediglich eine Zersetzung statt.