

Das Produkt war sowohl nach der Analyse, als auch nach dem Verhalten bei der Titrierung mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH-Lösung, ein Lacton der Zusammensetzung  $C_8H_6O_6$ :

Ber. C 37.04, H 3.74.

Gef. » 37.20, » 4.15.

0.0896 g Sbst., in eiskaltem Wasser gelöst, verbrauchten 5.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Indicator Phenolphthalein), in der Wärme noch weitere 6.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Im ganzen wurden also 12.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verbraucht, während sich aus der angewandten Lactonmenge 12.17 ccm berechnen.

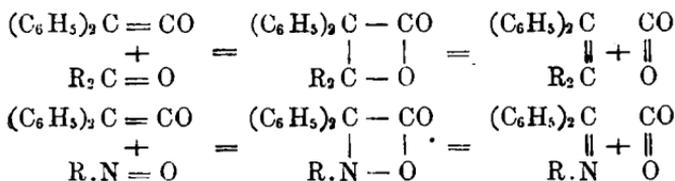
Organisches Labor. der K. K. Böhm. Techn. Hochschule in Prag.

### 50. H. Staudinger und S. Jelagin: Über Ketene. XV.<sup>1)</sup>: Einwirkung von Diphenylketen auf Nitrosoverbindungen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 30. Januar 1911.)<sup>2)</sup>

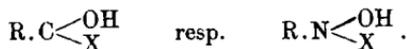
Es ist bekannt, daß die N:O-Gruppe der Nitrosoverbindungen in ähnlicher Weise mit Anilin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Körpern mit reaktionsfähiger Äthylengruppe usw. in Reaktion treten kann, wie die C:O-Gruppe in Aldehyden und Ketonen<sup>3)</sup>. Allgemein kann man daraus schließen, daß sie eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie diese besitzt. So sollten, geradeso wie aus gewissen carbonylhaltigen Verbindungen und Diphenylketen  $\beta$ -Lactone, resp. deren Zersetzungsprodukte, ungesättigte Verbindungen und Kohlensäure entstehen<sup>4)</sup>, sich aus Nitrosoverbindungen und Diphenylketen analoge Vierringe bilden, die sich in Schiffsche Basen und Kohlensäure spalten sollten:



<sup>1)</sup> Vorige Abhandlung s. B. 42, 4908 [1909].

<sup>2)</sup> S. Jelagin, Diplomarbeit Karlsruhe, 1910.

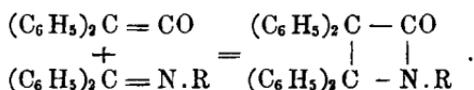
<sup>3)</sup> Es ist anzunehmen, daß die primären Additionsprodukte in beiden Fällen analog gebaut sind, und zwar sind es Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung



Die Endprodukte sind dagegen häufig infolge sekundärer Reaktion verschieden konstituiert.

<sup>4)</sup> B. 41, 1347 [1908].

Die gebildete Schiffsche Base könnte dann mit einem weiteren Mol. Diphenylketen unter Bildung eines beständigen  $\beta$ -Lactams in Reaktion treten<sup>1)</sup>:

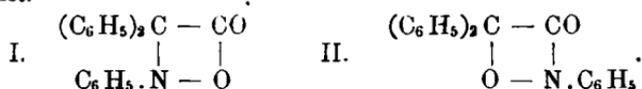


Ein derartiger Reaktionsverlauf tritt beim Nitroso-dimethylanilin ein. Läßt man auf eine ätherische Lösung desselben 2 Mol. Diphenylketen einwirken, so verschwindet unter starker Kohlensäure-Entwicklung die grüne Färbung fast momentan, und die zuerst gebildete Schiffsche Base verbindet sich mit Diphenylketen in folgender Weise:

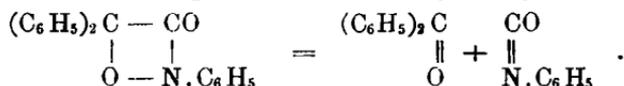


Daß dem Reaktionsprodukt tatsächlich die Formel eines  $\beta$ -Lactams zukommt, konnte durch die Synthese des  $\beta$ -Lactams aus Diphenylketen und reinem Benzophenon-*p*-dimethylaminoanil, das von Reddelien beschrieben ist<sup>2)</sup>, bewiesen werden. Die Schiffsche Base selbst durch Einwirkung von nur 1 Mol. Diphenylketen auf 1 Mol. Nitroso-dimethylanilin darzustellen, gelang nicht; ihre Bildung ließ sich aber nach der Spaltung mit Salzsäure an den Spaltungsstücken Benzophenon und Amido-dimethylanilin erkennen.

Anders als Nitrosodimethylanilin verhält sich Nitrosobenzol. Einmal erfolgt die Anlagerung viel langsamer, dann erhält man, wenn man in ätherischer Lösung 1 Mol. Diphenylketen auf 1 Mol. Nitrosobenzol einwirken läßt, kein Zersetzungsprodukt, sondern das ursprüngliche Anlagerungsprodukt in einer Ausbeute von ca. 63%, das aber nicht den  $\beta$ -Lactonen analog gebaut ist (Formel I), sondern Formel II einer Anhydro-diphenylglykolphenylhydroxamsäure besitzt, also durch eine andersartige Anlagerung des Ketens entstanden ist.



Der Ring II ist im Gegensatz zum ersten Ring in der Kälte beständig; seine Konstitution geht daraus hervor, daß die Verbindung beim Erhitzen in Benzophenon und Phenylisocyanat zerfällt.

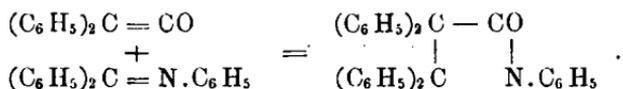


<sup>1)</sup> A. 356, 61.

<sup>2)</sup> B. 42, 4759 [1909].



anil und Diphenylketen bildet, und das mit einem Produkt, welches auf diese Weise synthetisiert wurde, identifiziert werden konnte:



Von weiteren Nitrosokörpern wurde noch das  $\eta$ -Nitroso-diphenylamin untersucht, das wie das Nitrosodimethylanilin unter stürmischer Kohlensäure-Entwicklung mit dem Keten reagiert, ohne aber zu kristallisierten Produkte zu führen. Von den untersuchten Nitrosaminen, dem Diphenyl- und Dimethylnitrosamin, konnte, auch bei längerer Einwirkung, kein Reaktionsprodukt mit Diphenylketen erhalten werden.

Ein Vergleich der Reaktionsfähigkeit der Nitrosogruppe in den untersuchten Verbindungen ergibt folgendes Resultat: Bei Nachbarschaft eines Phenyls, noch mehr aber eines Dimethylamidophenyls ist die N:O-Gruppe reaktionsfähig; ihre Reaktionsfähigkeit verschwindet, wenn sie direkt an eine Dimethylamido- resp. Diphenylamidogruppe gebunden ist.

Das Gleiche ist auch bei dem Carbonyl beobachtet. Im Michler'schen Keton ist dasselbe durch den Einfluß der auxochromen Dimethylamidogruppe in *para*-Stellung viel reaktionsfähiger als im Benzophenon. In Säureamiden und in den Harnstoffen dagegen hat die C:O-Gruppe, die hier direkt an die auxochromen Gruppen gebunden ist, ihren ungesättigten Charakter verloren<sup>1)</sup>. Die Nitrosamine sind also diesen letzteren Körpern an die Seite zu stellen, das Nitrosobenzol dagegen dem Benzophenon.

Reaktionsfähig:  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{O}$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{O}$ .

Nicht reaktionsfähig:  $\text{R}_2\text{N}:\text{N}:\text{O}$ ;  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}:\text{O}$ ;  $\text{R}\cdot(\text{R}_2\text{N})\text{C}:\text{O}$ .

Bei diesem Vergleich ist nur an die analoge Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit gedacht; an und für sich ist, worauf an einer anderen Stelle noch hingewiesen werden wird, die stark chromophore Nitrosogruppe viel reaktionsfähiger als das nur schwach chromophore Carbonyl.

Wenn man, wie das schon früher geschehen ist<sup>2)</sup>, die verschiedene Reaktionsfähigkeit der untersuchten Verbindungen auf einen verschiedenen Grad ihres ungesättigten Zustandes zurückführt, so ergibt

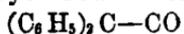
<sup>1)</sup> Vergl. Verhalten gegen Oxalylchlorid, B. 42, 3966 [1909]. Über das Verhalten dieser carbonylhaltigen Verbindungen gegenüber Diphenylketen wird in nächster Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. N. Kon berichtet.

<sup>2)</sup> B. 42, 4249 [1909].

sich, daß mit der Änderung des Sättigungsgrades der chromophoren N:O-Gruppe auch eine Änderung der Farbe Hand in Hand geht, derart, daß die Verbindungen mit ungesättigter chromophorer Gruppe, Nitrosodimethylanilin und Nitrosobenzol, farbiger sind als die, bei denen sie gesättigt ist. Bei den farblosen oder schwach gefärbten Nitrosaminen hat demnach die Nitrosogruppe durch den Verlust ihres ungesättigten Zustandes auch ihre chromophoren Eigenschaften fast völlig eingebüßt.

#### Experimenteller Teil.

Einwirkung von 2 Mol. Diphenylketen auf 1 Mol. Nitrosodimethylanilin.  $\beta$ -Lactam der  $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl- $\beta$ -dimethylamidoanilido-propionsäure,



Zu einer Lösung von 7 g Nitrosodimethylanilin (1 Mol.) in 250 ccm absolutem Äther wurden 200 ccm einer  $\frac{1}{2}$ -Normallösung von Diphenylketen in Petroläther langsam zulaufen gelassen. Unter heftiger Kohlensäure-Entwicklung verschwindet fast momentan die grüne Farbe der Lösung, und es scheidet sich eine geringe Menge eines dunklen flockigen Niederschlages aus, der nicht näher untersucht wurde. Nach 2-tägigem Stehen der Reaktionsflüssigkeit unter Kohlensäure-Atmosphäre krystallisiert das oben genannte  $\beta$ -Lactam in gelblichen, gut ausgebildeten Krystallen aus, die fest an der Gefäßwand haften und deshalb leicht von dem suspendierten flockigen Niederschlag getrennt werden können. Ausbeute 15.1 g (65 % der Theorie). Das Lactam ist in Alkohol und Äther schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton erhält man völlig weiße Krystalle, die infolge Zersetzung unscharf schmelzen, bei 196° zu sintern beginnen und erst über 200° zu einer orangeroten Flüssigkeit geschmolzen sind.

0.2002 g Sbst.: 0.6231 g CO<sub>2</sub>, 0.1126 g H<sub>2</sub>O. — 0.3222 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 764 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 85.02, H 6.02, N 5.66.  
Gef. » 84.88, » 6.28, » 5.62.

Synthese des  $\beta$ -Lactams aus Benzophenon-*p*-dimethylamidoanil und Diphenylketen.

3 g Schiffsche Base<sup>1)</sup> in 10 ccm Äther wurden mit 35 ccm einer  $\frac{1}{2}$  Normallösung von Diphenylketen in Petroläther versetzt,

<sup>1)</sup> Hergestellt nach Reddelien, B. 42, 4759 [1909]. Um gute Ausbeuten nach dem Verfahren zu erhalten, ist es zweckmäßig, die Darstellung der Schiffschen Base im Wasserstoffstrom vorzunehmen und so die Autoxydation zu vermeiden.

wobei fast momentan unter Erwärmen Reaktion eintritt. Das gebildete Lactam scheidet sich erst als Öl, das bald erstarrt, dann in gut ausgebildeten Krystallen aus. Ausbeute fast quantitativ. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton schmilzt es bei ca. 195° und ist nach Mischprobe und sonstigen Eigenschaften identisch mit dem vorher beschriebenen Körper.

### Einwirkung von 1 Mol. Diphenylketen auf 1 Mol. Nitrosodimethylanilin.

#### a) Nachweis des Benzophenon-*p*-dimethylamidoanils.

In eine Lösung von 15 g Nitrosodimethylanilin (1 Mol.) in 250 ccm Dichloräthylen<sup>1)</sup> wurde unter Eiskühlung und gutem Umschütteln langsam 1 Mol. einer 1/2-norm. Diphenylketenlösung in Petroläther zutropfen gelassen. Nach 2 Stdn. wurde das Lösungsmittel abdestilliert, und da aus dem schwarzen schmierigen Rückstand die Schiffsche Base nicht zu isolieren war, wurde er zur Zerstörung derselben mit verdünnter Salzsäure gekocht. Nach Entfernung der neutralen Teile durch Ausäthern wurde das Amidodimethylanilin durch Alkalizusatz in Freiheit gesetzt und durch Phenylisocyanat in den Dimethylamido-diphenylharnstoff übergeführt und so identifiziert. Der Harnstoff schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 207—208°.

0.1013 g Sbst: 0.2628 g CO<sub>2</sub>, 0.0620 g H<sub>2</sub>O. — 0.1105 g Sbst.: 16.8 ccm N (20°, 708 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 70.58, H 6.66, N 16.74.

Gef. » 70.75, » 6.84, » 16.10.

Zur Kontrolle wurde der Harnstoff aus reinem Amidodimethylanilin und Phenylisocyanat dargestellt und mit obigem Produkt identifiziert. In der neutralen ätherischen Lösung wurde nach Abdestillieren des Äthers das Benzophenon mit Petroläther aufgenommen und in sein Phenylhydrazon zur näheren Charakterisierung übergeführt.

Aus dem oben erwähnten dunklen Reaktionsprodukt scheiden sich beim längeren Stehen Krystalle aus, die durch Waschen mit Äther und Methylalkohol von Schmierern befreit werden. Die Krystalle bestehen zum Teil aus dem beschriebenen  $\beta$ -Lactam, zum Teil aus einem neuen, bei 220° schmelzenden Körper<sup>2)</sup>, der aus Essigester

<sup>1)</sup> In Dichloräthylen löst sich Nitrosodimethylanilin leichter als in Äther, es wurde deshalb in diesem Fall angewandt.

<sup>2)</sup> Event. liegt folgender Vierring vor: 
$$\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CO} \\ \text{O}-\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$
 analog dem Einwirkungsprodukt von Diphenylketen auf Nitrosobenzol.



Mengen Anilin gefunden; in dem neutralen Teil befand sich ziemlich viel Benzophenon. Diese beiden Produkte lassen auf das Vorhandensein von Benzophenon-anil schließen.

### Reaktionen des Vierring-Derivats (Anhydro-Diphenylglykol-phenylhydroxamsäure).

Der Vierring-Körper ist beim Schmelzpunkt beständig. Beim langsamen Steigen der Temperatur können kleinere Mengen ohne Explosion zersetzt werden. Erhitzt man aber ca.  $\frac{1}{4}$  g über freier Flamme, so tritt explosionsartige Zersetzung ein unter Entwicklung von Isocyanat-Dämpfen, und zwar liegt der Zersetzungspunkt bei ca.  $150^{\circ}$ , wie durch Eintauchen kleiner Mengen in erhitzte Schwefelsäure bestimmt wurde.

Will man größere Mengen des Vierring-Derivats zersetzen, so muß durch Verdünnung die Reaktion gemäßigt werden. Es wurden deshalb je 10 g nach Zusatz von 10 ccm absolutem Äther in zwei Bombenröhren 3 Stdn. auf  $170^{\circ}$  erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde nach Abdestillieren des Äthers im Vakuum destilliert, und so 5.5 g (statt 7.9 g) Phenylisocyanat vom Sdp.  $58^{\circ}$  bei 13 mm und 11.9 g (statt 12.1 g) Benzophenon (Sdp.  $163^{\circ}$  bei 13 mm) gewonnen. Im Rückstand befand sich Diphenylharnstoff, der sich durch Zutritt von Feuchtigkeit aus dem Phenylisocyanat gebildet hatte.

Wenn man den Vierring-Körper (5 g) mit Anilin (2.3 g) erhitzt, so tritt bei  $150^{\circ}$  Reaktion ein; nach Zusatz von Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Anilins und nach dem Waschen mit Äther zur Entfernung des Benzophenons wurde der gebildete Diphenylharnstoff (2.9 g) abfiltriert; Schmelzpunkt desselben nach dem Umkrystallisieren aus Essigester  $235^{\circ}$ . Aus der ätherischen Lösung erhält man 2.6 g Benzophenon, das in sein Phenylhydrazon übergeführt wurde.

### Diphenyl-chloracet-phenylhydroxamsäure.

Der Körper entsteht beim Kochen des Vierring-Körpers mit konzentrierter Salzsäure, aber nicht rein und quantitativ. Viel besser erhält man ihn durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung und durch Abdunsten derselben. Weiße Krystalle vom Schmp.  $158.5-159.5^{\circ}$  nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig.

0.1586 g Sbst.: 0.4139 g  $\text{CO}_2$ , 0.0711 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1108 g Sbst.: 4.4 ccm N ( $18^{\circ}$ , 716 mm). — 0.1568 g Sbst.: 0.0643 g AgCl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{Cl}$ . Ber. C 71.11, H 4.74, N 4.14, Cl 10.51.

Gef. » 71.17, » 5.01, » 4.29, » 10.14.

Diphenyl-chloressigsäurechlorid + Phenylhydroxylamin.

Zu 5.2 g Diphenyl-chloressigsäurechlorid (1 Mol.) in 25 ccm absolutem Äther wird eine Lösung von 4.4 g Phenylhydroxylamin (2 Mol.) in 25 ccm Äther unter guter Kühlung zugegeben. Es tritt sofort Ausscheidung von salzsaurem Salz ein. Nach einem Tag wird durch Schütteln mit Wasser, Salzsäure und Sodalösung aufgearbeitet. Nach Abdunsten des Äthers wird die zurückbleibende Krystallmasse mit niedrigsiedendem Petroläther behandelt, wobei geringe Mengen — ca. 0.2 g — der Diphenylchloracet-phenylhydroxamsäure, Schmp. 158.5°, zurückbleiben. Aus dem Petroläther krystallisiert der Vier-ring fast rein und quantitativ aus. Schmp. 73°.

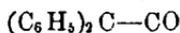
Einwirkung von 2 Mol. Diphenylketen  
auf 1 Mol. Nitrosobenzol.

5.4 g Nitrosobenzol (1 Mol.) in 200 ccm absolutem Äther und 2 Mol. einer Diphenylketenlösung werden mehrere Tage stehen gelassen, dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und schließlich im Vakuum abgedunstet. Der schmierige, mit Krystallen durchsetzte Rückstand wurde auf Ton gebracht und so die Schmierien entfernt. Der feste Rückstand bestand aus einem Gemisch des vorhin beschriebenen Vierrings und des  $\beta$ -Lactams der  $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetraphenyl- $\beta$ -anilidopropionsäure. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol ließ sich, infolge seiner geringen Löslichkeit, der letztere Körper von dem Vier-ring-Körper trennen und rein darstellen. Schmp. 191°. Mischprobe.

0.1351 g Sbst.: 3.5 ccm N (17.5°, 750 mm).

$C_{35}H_{25}NO$ . Ber. N 3.10. Gef. N 3.20.

Benzophenon-anil + Diphenylketen,



10.3 g Benzophenon-anil (1 Mol.) in 80 ccm absolutem Äther werden mit 1 Mol. einer  $\frac{1}{2}$ -Normallösung von Diphenylketen in Petroläther versetzt, wobei sofort unter schwachem Erwärmen Reaktion eintritt. Nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle aus, die nach einem Tag abfiltriert werden; Ausbeute 15.2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton farblose Krystalle vom Schmp. 190—191°; der Schmelzpunkt ist wegen beginnender Zersetzung nicht scharf.

0.1112 g Sbst.: 0.3592 g  $CO_2$ , 0.0588 g  $H_2O$ . — 0.3903 g Sbst.: 10.4 ccm N (24°, 751 mm).

$C_{33}H_{25}NO$ . Ber. C 87.80, H 5.54, N 3.10.  
Gef. » 88.00, » 5.60, » 3.02.

## Sonstige Versuche.

Läßt man auf eine Lösung von 9.9 g *p*-Nitrosodiphenylamin (1 Mol.) in 200 ccm absolutem Äther 1 Mol. einer  $\frac{1}{2}$ -norm. Diphenylketenlösung einwirken, so tritt auch bei Kühlung stürmische Reaktion unter Kohlensäure-Entwicklung ein. Der sich reichlich abscheidende, voluminöse, graue Körper konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Die Analysen erlauben keine Schlüsse auf seine Zusammensetzung. Aus der Mutterlauge wurden nur schmierige Substanzen gewonnen.

Dimethyl- und Diphenyl-nitrosamin in ätherischer Lösung mit 1 Mol. einer Kettenlösung zusammengebracht, reagieren auch beim längeren Stehen nicht, wie durch Überführen des unveränderten Diphenylketens durch Wasserzusatz in Diphenylelessigsäure nachgewiesen wurde.

