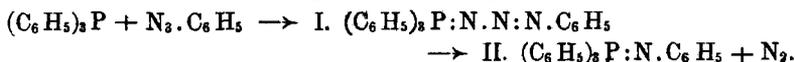


**10. H. Staudinger und Jules Meyer:**  
**Ketene, XXX.<sup>1)</sup>: Darstellung eines Kettenimid-Derivates<sup>2)</sup>**  
**aus dem Diphenyl-keten.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.]

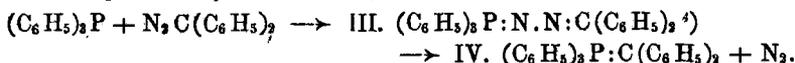
(Eingegangen am 26. November 1919.)

Im Laufe von Untersuchungen, über die an anderer Stelle referiert wird<sup>3)</sup>, erhielten wir durch Einwirkung von Phenylazid und anderen organischen Derivaten der Stickstoffwasserstoffsäure auf tertiäre Phosphine — spez. auf Triphenylphosphin — Phosphinimid-Derivate (II) nach folgender Gleichung:

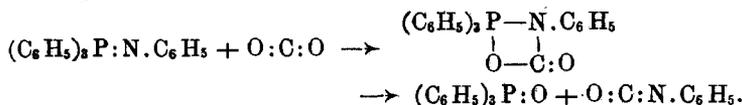


Die primären Additionsprodukte, die Phosphazide (I) konnten bisher nicht gewonnen werden.

Ganz analog erfolgt die Umsetzung zwischen aliphatischen Diazoverbindungen und tertiären Phosphinen. Hier sind die primären Anlagerungsprodukte, die Phosphazine, leicht zu gewinnen; in einem Fall konnte aus einem Phosphazin, aus dem Triphenyl-phosphin-Benzophenon-azin (III) unter Stickstoff-Abspaltung ein Phosphin-methylen-Derivat (IV) erhalten werden:



Diese Phosphinimid- und Phosphin-methylen-Derivate können nach ihrer Zusammensetzung mit den Phosphin-oxiden und Phosphin-sulfiden verglichen werden. Es sind sehr reaktionsfähige Körper, die interessante Umsetzungen aufweisen. Z. B. wird das Phosphinimid-Derivat durch Kohlendioxyd leicht im Sinne folgender Gleichung zersetzt:



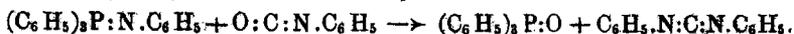
<sup>1)</sup> Ketene, XXIX. Mitteilung, s. B. 50, 1042 [1917].

<sup>2)</sup> Früher (vergl. Staudinger, »Die Ketene«, Verlag Ferd. Enke, S. 127, s. A. 356, 55 [1907]) wurde für diese Verbindungen der Name »Imene« vorgeschlagen; wir möchten ihn heute mit der richtigen Bezeichnung Kettenimid-Derivate vertauschen.

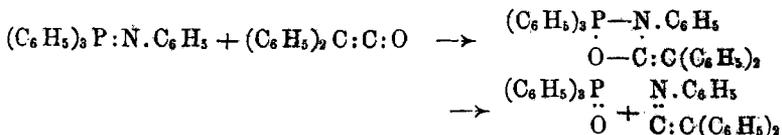
<sup>3)</sup> Vergl. Helvetica Chimica Acta 2, 608 [1919], ferner Jules Meyer, Dissertat., Zürich 1919.

<sup>4)</sup> Die Reaktion kann mit der Ketazin-Bildung verglichen werden. Vergl. B. 49, 1884 [1916].

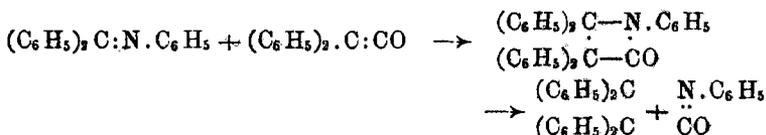
Eine ähnliche Umsetzung erfolgt mit Schwefelkohlenstoff, ferner mit Phenylisocyanat und mit Phenylsenföf:



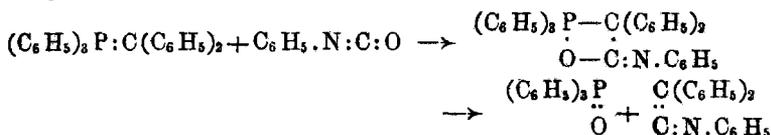
Ganz analog tritt auch Diphenyl-keten in Reaktion, und man erhält dabei ein Keten-imid Derivat, und zwar das Diphenyl-keten-Phenyl-imid:



Diese Reaktion ist auffallend; einmal weil hier das Diphenylketen mit der C:O-Gruppe und nicht mit der Kohlenstoff Doppelbindung in Reaktion tritt, während in allen bisher beobachteten Fällen die letztere sich an die ungesättigte Gruppe unter Vierring-Bildung anlagerte, z. B. <sup>1)</sup>:



Zu dem gleichen Keten-imid-Derivat kann man aber auch auf andere Weise kommen. Das Triphenyl-phosphin-Diphenyl-methylen zeigt ähnliche Reaktionen, wie das Phosphin-imid-Derivat; mit Phenylisocyanat setzt es sich nach folgender Gleichung um:

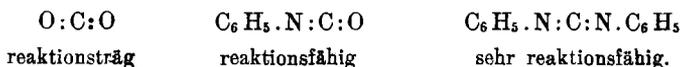


Das erhaltene Keten-imid ist ein schon lang gesuchter Körper; es war von Interesse, seine Eigenschaften mit denen des Diphenylketens, des Phenylisocyanats und anderer Körper mit Zwillingbindung zu vergleichen.

Man sollte erwarten, daß das Diphenylketen-Phenyl-imid unbeständiger als das Diphenylketen ist; denn man beobachtet allgemein, daß der Ersatz der C:O-Gruppe durch eine C:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe in einer organischen Verbindung die Reaktionsfähigkeit weit erhöht. So sind z. B. die Schiffchen Basen unbeständiger als die entsprechen-

<sup>1)</sup> B. 44, 525 [1911].

den Aldehyde, das Phenyl-isonitril reaktionsfähiger als das Kohlenoxyd; und schließlich vergleiche man — um ein Beispiel anzuführen, das sehr nahe hierher gehört — die Reaktionsfähigkeit des Kohlendioxyds mit der des Phenylisocyanats und des Diphenyl-carbodiimids:

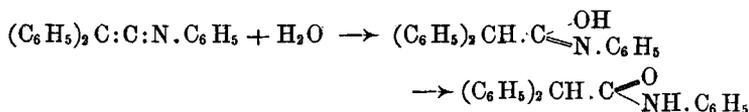


Weiter beobachtet man, daß in der Regel beim Ersatz der C:O-Gruppe durch die C:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe eine Farbvertiefung eintritt. So sind z. B. die Schiffchen Basen tiefer farbig, als die entsprechenden Aldehyde und Ketone.

Sehr auffallend ist dagegen das Verhalten des Keten-imids. Es ist citronengelb, also viel heller, als das orangefarbige Diphenyl-keten; es ist weiter auffallend viel reaktionsträger und zeigt nicht die mannigfachen Reaktionen des Diphenylketens:



Mit Wasser z. B. reagiert Diphenyl-keten fast momentan; auf das Keten-imid wirkt Wasser nur sehr langsam ein. Der Körper kann sogar einige Zeit mit heißem Wasser behandelt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Erst beim Kochen mit konz. Salzsäure erfolgt rasche Einwirkung, und man erhält Diphenyl-acetanilid:



Aus Alkohol kann das Imid unverändert umkrystallisiert werden, während das Diphenyl-keten sich momentan damit umsetzt.

Anilin, Phenylhydrazin und allgemein primäre Basen wirken auf Diphenyl-keten sehr heftig ein; mit dem Imid reagieren sie nur träg.

Das Diphenyl-keten ist äußerst autoxydabel und kann nur bei peinlichem Ausschluß von Luft rein erhalten werden. Das Keten-imid wird auch bei monatelangem Stehen an der Luft nicht verändert.

Das Diphenyl-keten polymerisiert sich leicht bei höherer Temperatur; Polymerisationsprodukte des Imids konnten bisher nicht erhalten werden.

Diphenyl-keten lagert sich sehr leicht an ungesättigte Verbindungen an, z. B. reagiert es glatt mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd oder Azobenzol, sehr heftig mit Azodicarbonester und Thio-benzophenon. Mit allen diesen Körpern setzt sich das Imid nicht um, auch wenn man es bei ca. 100° mit denselben zur Reaktion zu bringen sucht.

Nur mit Chinon, das mit Diphenyl-keten sehr leicht reagiert, erfolgt auch mit dem Keten-imid eine Umsetzung. Doch muß diese, wie die übrigen Reaktionen, noch genauer studiert werden.

Es sei hier noch erwähnt, daß schon früher Untersuchungen vorgenommen worden sind, um Keten-imide zu erhalten; und zwar hofften wir, das Diphenyl-keten-Phenyl-imid durch eine analoge Umsetzung wie das Diphenyl-keten zu gewinnen:



Wenn man das Diphenyl-chlor-acet-Phenyl-imidchlorid mit Zink behandelt, so erhält man eine sehr unbeständige tiefrote Lösung; wahrscheinlich hat, wie schon früher angenommen worden ist, das Metall nicht im Sinne obiger Gleichung eingewirkt, sondern es ist ein Derivat des Methylradikals entstanden:



Auch Versuche mit dem  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure-Phenylimidchlorid hatten keinen anderen Erfolg.

### Versuche.

#### Darstellung des Diphenyl-keten-Phenyl-imids aus dem Triphenyl-phosphin-Phenyl-imid.

Triphenyl-phosphin-Phenyl-imid, ein fester, fast weißer Körper vom Schmp. 131—132°, der in fast quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von Triphenyl-phosphin und Phenylazid in ätherischer Lösung erhalten werden kann, setzt sich mit reinem Diphenyl-keten sehr heftig um. Die Reaktion muß deshalb unter Zusatz von Lösungsmitteln vorgenommen werden. Es sei noch weiter darauf aufmerksam gemacht, daß bei diesem Versuch nicht in Kohlensäure-Atmosphäre, sondern in Stickstoff-Atmosphäre gearbeitet werden muß, weil Kohlendioxyd das Phosphin-imid-Derivat zersetzt.

1 Mol. Triphenyl-phosphin-Phenyl-imid (25 g) werden mit 50 cm Benzol gelöst und mit 1 Mol. Diphenyl-keten (13.3 g) versetzt. Es tritt Reaktion unter starker Erwärmung ein. Nach ca. 10 Minuten ist die Umsetzung größten Teils vollendet, und die Masse erstarrt unter Ausscheidung von Triphenyl-phosphin-oxyd. Um die Umsetzung völlig zu beenden, wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und das Benzol abdestilliert; dann wird Petroläther zugegeben und von dem unlöslichen Triphenyl-phosphin oxyd abfiltriert. Es ist von nun an nicht mehr nötig, unter Luftausschluß zu arbeiten. Die Benzol-Petroläther-Lösung wird im Vakuum abgesaugt, durch noch-

maligen Zusatz von ca. 100 ccm tiefsiedendem Petroläther Triphenylphosphin-oxyd völlig ausgefällt. Aus der Petrolätherlösung kann nach Könzentrieren und Einstellen in Kältemischung das Imid krystallisiert erhalten werden<sup>1)</sup>).

Das Diphenyl-keten-Phenyl imid ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich; durch Krystallisieren aus sehr wenig tiefsiedendem Petroläther kann es in durchsichtigen, hellen Tafeln erhalten werden, die bei 55—56° schmelzen. Es siedet im absoluten Vakuum unzersetzt bei 190—195°.

0.2548 g Sbst.: 0.8315 g CO<sub>2</sub>, 0.1323 g H<sub>2</sub>O. — 0.1927 g Sbst.: 8.9 ccm N (20.1°, 728 mm). — 0.2096 g Sbst. in 17.44 g Benzol:  $d_1 - d_2 = 0.241^\circ$ .

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 89.22, H 5.58, N 5.20, Molgew. 269.

Gef. » 89.00, » 5.81, » 5.16, » 254.

Das Imid ist nach monatelangem Stehen im Exsiccator unverändert. Aus heißem Alkohol kann es in kleinen, schwach gelben Krystallen erhalten werden. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure schmilzt es erst, dann erstarrt plötzlich die Masse, und der erhaltene feste Körper besteht aus reinem Diphenyl-acetanilid, Schmp. 180°.

#### Darstellung des Diphenyl-keten-Phenyl-imids aus Triphenyl-phosphin-Diphenyl-methylen.

Das Triphenyl-phosphin-Diphenyl-methylen, das aus Triphenylphosphin-oxyd und Diphenyl-diazomethan durch Erhitzen des primären Anlagerungsproduktes erhalten wird, stellt einen granatroth gefärbten Körper mit Schmp. 170—172° dar. Läßt man auf diese Verbindung 1 Mol. Phenylisocyanat einwirken, so erfolgt schon in der Kälte eine lebhaftere Umsetzung unter starker Erwärmung. Der Versuch wurde deshalb in konz. Benzollösung vorgenommen, die, um die Umsetzung zu beenden, ca. 1/2 Stunde zum Kochen erhitzt wurde. Dann wird wieder Petroläther zugesetzt, das Triphenylphosphin-oxyd zur Hauptsache ausgefällt und aus der Petrolätherlösung, wie im vorigen Versuch beschrieben, das Diphenyl-keten-Phenyl-imid isoliert<sup>2)</sup>. Zur Darstellung des Imids eignet sich diese Methode weniger als die vorige, weil das Phosphin-methylen-Derivat schwerer zugänglich ist, als der Phosphin-imid-Körper.

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. Fritz Kuhn.

<sup>2)</sup> Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. G. Lüscher.