

ALEXANDER SCHÖNBERG und KARL-HEINZ BROSOVSKI

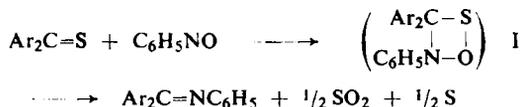
Über die Einwirkung von Nitrosobenzol auf Thioketone und auf Phosphinmethylen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

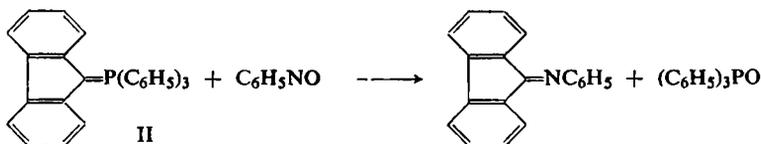
(Eingegangen am 12. Mai 1959)

Durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Thioketone in siedender Benzollösung entstehen unter Freisetzung von Schwefeldioxyd die Anile der entspr. aromatischen Ketone. Gleichartige Umsetzungen von Nitrosobenzol mit Triphenylphosphin-diarylmethylenen bzw. mit Benzophenon-triphenylphosphazin liefern ebenfalls die Anile der entspr. Diarylketone sowie Triphenylphosphinoxyd.

Über die Einwirkung von Nitrosobenzol auf Thioketone scheint nichts veröffentlicht zu sein. Wir fanden¹⁾, daß Thiobenzophenon und *p,p'*-Dimethoxy-thiobenzophenon sich in siedender benzolischer Lösung mit Nitrosobenzol im Stickstoffstrom unter Bildung von Anilen umsetzen; ihre Bildung verläuft möglicherweise über I. Während der Reaktion entweicht SO₂, welches aus dem primär gebildeten SO entstanden sein dürfte (2 SO = SO₂ + S). Unter den gleichen Bedingungen lieferten Benzophenon und Nitrosobenzol kein Benzophenon-anil.



Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie mit Thioketonen wurde Nitrosobenzol auch mit Triphenylphosphin-diphenylmethylen und Triphenylphosphin-fluorenylen (II) umgesetzt, wobei wir Triphenylphosphinoxyd und das Anil des Benzophenons bzw. des Fluorens erhielten.



Obwohl mit II in letzter Zeit viel gearbeitet wurde, scheinen die thermochromen Eigenschaften noch nicht beobachtet worden zu sein. Kalte Lösungen in Phthalsäure-dimethylester und 1-Brom-naphthalin sind gelb und werden in der Siedehitze reversibel lebhaft orangefarben.

Wir haben auch die Einwirkung von Nitrosobenzol auf Benzophenon-triphenylphosphazin (III) in siedender Benzollösung untersucht und auch hierbei Triphenylphosphinoxyd und Benzophenon-anil gefunden. Wir vermögen noch nicht zu ent-

¹⁾ Vorversuche wurden von H. v. LEPP durchgeführt.

p.p'-Dimethoxy-thiobenzophenon und Nitrosobenzol: 2.6 g *p.p'*-Dimethoxythiobenzophenon⁵⁾ wurden in 50 ccm Benzol gelöst. Der siedenden Thioketonlösung ließ man im Laufe einer Stunde 40 ccm einer Lösung aus 1.1 g Nitrosobenzol in 80 ccm Benzol zutropfen und erhitze 2 Stdn. unter Rückfluß; dann gab man die restlichen 40 ccm Nitrosobenzollösung im Laufe einer Stunde zu und erhitze noch 2 Stdn. unter Rückfluß. Das unter vermindertem Druck abdestillierte Benzol war farblos, enthielt also kein Nitrosobenzol. Der kristalline Rückstand wurde zweimal mit je 50 ccm siedendem Petroläther (80–110°) ausgezogen. Diese Auszüge lieferten im Kühlschrank eine kristalline Fraktion, aus welcher *p.p'*-Dimethoxybenzophenon isoliert werden konnte. Die filtrierte Petrolätherlösung wurde zur Trockne gebracht; der Rückstand lieferte, aus Petroläther (50–80°) umkristallisiert, 1.3 g *p.p'*-Dimethoxybenzophenon-anil in gelben Blättchen vom Schmp. 102–104° (Misch-Schmelzprobe mit einem Produkt, wie unten dargestellt, ergab keine Depression).

$C_{21}H_{19}NO_2$ (317.4) Ber. C 79.47 H 6.03 N 4.41 Gef. C 79.68 H 5.94 N 4.50

Nachweis des Schwefeldioxyds: Das im austretenden Stickstoffstrom enthaltene Schwefeldioxyd konnte entweder durch Geruch oder die Quecksilber(I)-nitratreaktion erkannt oder durch die Bildung von Bariumsulfat nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck wurde der Gasstrom durch eine frisch bereitete, alkalische Wasserstoffperoxydlösung geleitet und das gebildete Sulfat in Bariumsulfat übergeführt.

p.p'-Dimethoxybenzophenon-anil aus *p.p'*-Dimethoxybenzophenon-chlorid und Anilin¹⁾: Ein Mol des Ketochlorids⁶⁾ löste man in einer genügenden Menge absol. Äthers und versetzte mit 3 Mol Anilin (in Äther gelöst). Es trat sofort Reaktion ein unter Abscheidung von Anilin-hydrochlorid. Darauf erhitze man das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad etwa 30 Min. unter Rückfluß. Die erkaltete, filtrierte Lösung brachte man zur Trockne und erhielt nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Petroläther das *Anil* in 90-proz. Ausbeute; Schmp. 104–106°, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, leicht löslich in Chloroform und Äther.

Triphenylphosphin-diphenylmethylen und Nitrosobenzol: 5.1 g Triphenylphosphin-diphenylmethylen⁷⁾ wurden in 80 ccm Benzol gelöst. Der siedenden Phosphinmethylenlösung ließ man im Laufe einer Stunde 25 ccm einer Lösung von 1.1 g Nitrosobenzol in 50 ccm Benzol zutropfen und erhitze 1 Stde. unter Rückfluß. Danach setzte man die restlichen 25 ccm Nitrosobenzollösung im Laufe einer Stunde zu und erhitze weitere 2 Stdn. unter Rückfluß. Aus der rotbraunen Reaktionslösung wurde das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert; das Destillat war farblos, enthielt also kein Nitrosobenzol. Der braune, kristalline Rückstand wurde mit 60 ccm und dreimal mit je 30 ccm Ligroin (100–140°) ausgekocht. Die orangerote Ligroinlösung wurde mit A-Kohle behandelt und i. Vak. auf etwa 50 ccm eingeengt. Im Kühlschrank schieden sich Kristalle ab, die, aus Ligroin (100–140°) unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert, 1.5 g *Triphenylphosphinoxid* lieferten, Schmp. und Misch-Schmp.⁸⁾ 153–155°. Das Ligroinfiltrat wurde i. Vak. zur Trockne gebracht. Der kristalline Rückstand gab, aus Äthanol unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert, 1.5 g *Benzophenon-anil* in gelben Blättchen, Schmp. und Misch-Schmp.⁴⁾ 111–112°.

Triphenylphosphin-fluorenylen (II) und Nitrosobenzol: 2.15 g Triphenylphosphin-fluorenylen⁹⁾ und 0.55 g Nitrosobenzol wurden in 100 ccm Benzol im Stickstoffstrom 2½ Stdn.

⁵⁾ A. SCHÖNBERG, O. SCHÜTZ und S. NICKEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1375 [1928].

⁶⁾ F. STRAUS und A. DÜTZMANN, J. prakt. Chem. [2] **103**, 46 [1921]; statt Oxalylchlorid wurde Thionylchlorid verwendet.

⁷⁾ H. STAUDINGER und J. MEYER, Helv. chim. Acta **2**, 641 [1919].

⁸⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. **229**, 306 [1885].

⁹⁾ LOUIS A. PINK und GUIDO E. HILBERT, J. Amer. chem. Soc. **69**, 723 [1947].

unter Rückfluß erhitzt. Man gab noch 0.55 g Nitrosobenzol in 25 ccm Benzol zu, erhitze weitere $4\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß und zog das Benzol aus der braunen Reaktionslösung unter vermindertem Druck ab. Das Destillat war durch Nitrosobenzol grün gefärbt, daher wurden noch 6 mal je 20 ccm Benzol vom Rückstand abdestilliert, bis das Destillat farblos war. Der braune Kristallbrei wurde mit 75 ccm Ligroin (100–140°) ausgekocht. Die heiß filtrierte Lösung schied im Kühlschrank *Triphenylphosphinoxid* aus, das, nochmals aus Ligroin (100–140°) unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert, 0.8 g vom Schmp. und Misch-Schmp.⁸⁾ 154–156° lieferte. Das Ligroinfiltrat wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand zweimal aus Äthanol unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert. Man erhielt 0.7 g *Fluorenon-anil* in gelben Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp.¹⁰⁾ 84–86° (Schmelze orange).

$C_{19}H_{13}N$ (255.3) Ber. C 89.39 H 5.14 N 5.49 Gef. C 89.31 H 5.40 N 5.74

Thermochromes Verhalten des Triphenylphosphin-fluorenylens (II): Die Versuche wurden mit Lösungen, die jeweils 10 mg Substanz auf 5 ccm Lösungsmittel (Phthalsäure-dimethylester oder 1-Brom-naphthalin) enthielten, in Reagenzgläsern mit flachem Boden bei einer Schichthöhe von jeweils 1.5 ccm durchgeführt. Die Farbe der Lösungen (beobachtet wurde in allen Fällen in Richtung der Reagenzglasachse) war bei -10° (Eis/Kochsalz) gelb- bis etwas grünstichig, bei der Siedetemperatur lebhaft orange. Die heiße Lösung in 1-Brom-naphthalin war, verglichen mit der in Phthalsäure-dimethylester, intensiver orange. Die thermochromen Farbänderungen waren reversibel. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff (gleiche Bedingungen) zeigte schon bei -10° die orange Farbe.

Benzophenon-triphenylphosphazin¹¹⁾ (III) und Nitrosobenzol: 2.3 g III wurden in 130 ccm Benzol gelöst. Der siedenden Phosphazinlösung ließ man im Laufe einer Stunde 20 ccm einer Lösung von 0.55 g Nitrosobenzol in 40 ccm Benzol zutropfen und erhitze 3 Stdn. unter Rückfluß. Dann setzte man im Laufe einer Stunde die restlichen 20 ccm Nitrosobenzollösung zu und erhitze weitere 4 Stdn. unter Rückfluß. Aus der tiefbraunen Reaktionslösung wurde das Benzol bei vermindertem Druck abdestilliert; das Destillat war farblos, enthielt also kein Nitrosobenzol. Der braune, kristalline Rückstand wurde mit 80 ccm heißem Petroläther (80–110°) ausgezogen, die Lösung mit A-Kohle behandelt und i. Vak. auf die Hälfte eingeeengt. Aus den im Kühlschrank ausgefallenen Kristallen konnte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin *Triphenylphosphinoxid* erhalten werden, Schmp. und Misch-Schmp.¹⁾ 154–156°. Das Petrolätherfiltrat brachte man zur Trockne und isolierte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol *Benzophenon-anil*, vom Schmp. und Misch-Schmp.⁴⁾ 112–113°.

[2.4-Dichlor-1.3.5-triazin-aldehyd-(6)]-triphenylphosphazin (V): Zu 1 g *2.4-Dichlor-6-diazomethyl-1.3.5-triazin¹²⁾* in 50 ccm heißem Petroläther (90–110°) wurde ein Überschuß einer äther. *Triphenylphosphin*-Lösung gegeben. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach längerer Zeit kristallin wurde; er wurde abfiltriert und aus viel Benzol umkristallisiert. Die gelbe Substanz wurde bei 110° tiefrot und färbte sich über 200° langsam schwarz.

$C_{22}H_{16}Cl_2N_5P$ (452.3) Ber. C 58.46 H 3.58 Cl 15.69 N 15.50 P 6.86
Gef. C 58.87 H 3.64 Cl 15.40 N 15.01 P 6.72

¹⁰⁾ G. REDDELIEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2479 [1910].

¹¹⁾ H. STAUDINGER und J. MEYER, Helv. chim. Acta 2, 633 [1919].

¹²⁾ CH. GRUNDMANN und E. KOBER, J. Amer. chem. Soc. 79, 944 [1957].