

Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen gibt Tab. 1.

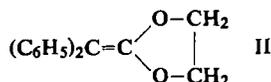
Tab. 1. Umsetzung von Epoxyden bzw. cyclischen Carbonaten mit Diphenylcarbodiimid bei 200°

Epoxyd bzw. cycl. Carbonat (Molverhältnis 1 : 1)	-carbodiimid	Katalysator	Reakt.-Dauer in Stdn.	Ausb. in % d. Th.	Produkt	Schmp.
Styroloxyd	Diphenyl-	LiCl	7	93	1.3.4-Triphenylimidazolidon-(2)	153°
Äthylencarbonat	Diphenyl-	Pyridin	3	62	1.3-Diphenylimidazolidon-(2)	210—212°
Propylencarbonat	Diphenyl-	LiCl	10	54.6	1.3-Diphenyl-4-methylimidazolidon-(2)	76—77°

Der *Konstitutionsbeweis* wurde für das 1.3-Diphenylimidazolidon-(2), das Umsetzungsprodukt aus Diphenylcarbodiimid und Äthylencarbonat, geführt. Es erwies sich auf Grund des Misch-Schmelzpunktes und eines Vergleiches der IR-Spektren als identisch mit einem nach A. HANSEN²⁾ dargestellten Präparat und ergab wie dieses bei der Oxydation mit CrO₃ in Eisessig Diphenylparabensäure²⁾.

2. UMSETZUNG VON EPOXYDEN BZW. CYCLISCHEN CARBONATEN MIT KETENEN

Die Umsetzung von Epoxyden bzw. cyclischen Carbonaten mit Ketenen wurde am Beispiel des Diphenylketens unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei I untersucht. Es wurde nicht Diphenylketen als solches verwendet, sondern Azibenzil bei 60° zum Epoxyd oder Carbonat hinzugesetzt und erst nach Zersetzung des Azibenzils auf die Reaktionstemperatur von 180—200° aufgeheizt. Es bildeten sich cyclische Acetale des Diphenylketens. Aus Äthylencarbonat und Azibenzil entstand in 50—60-proz. Ausbeute das cyclische Acetal des Diphenylketens (II).



Tab. 2 zeigt die durchgeführten Umsetzungen.

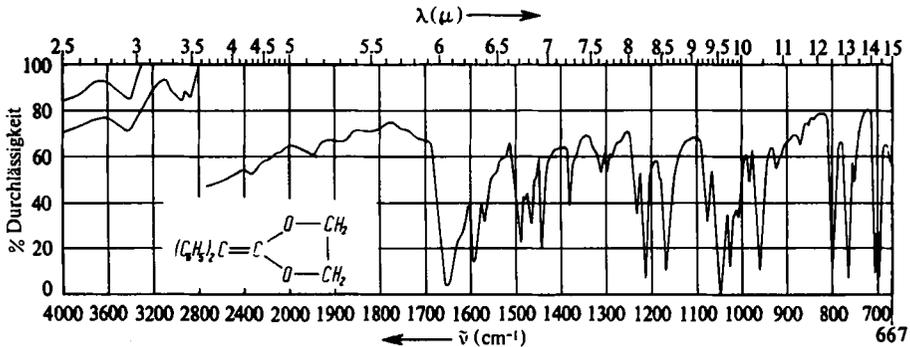
Tab. 2. Umsetzung von Epoxyden bzw. cyclischen Carbonaten mit Diphenylketen

Epoxyd bzw. cycl. Carbonat (Molverhältnis 1 : 1)	-keten	Reakt.-Temp.	Reakt.-Dauer in Stdn.	Ausb. in % d. Th.	Produkt	Sdp./Torr bzw. Schmp.
Styroloxyd	Diphenyl-	180°	4.5	45	Diphenylketenphenylglykolacetal	225—230°/0.8
γ-Phenoxypropylenoxyd	Diphenyl-	190°	5	42	Diphenylketenphenoxyethylglykolacetal	220—260°/0.1
Äthylencarbonat	Diphenyl-	180°	4	42.4	Diphenylketenethylglykolacetal	149—151°
Propylencarbonat	Diphenyl-	200°	10	50	Diphenylketenpropylenglykolacetal	158—160°

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 784 [1887].

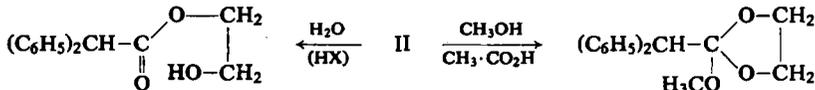
Konstitutionsbeweis: Außer dem cyclischen Acetal des Diphenylketens können als Reaktionsprodukt der Umsetzung von Diphenylketen mit Äthylenoxyd das Diphenylbutyrolacton (Schmp. 81°) und der Diphenylelessigsäure-vinylester (Schmp. 33°) diskutiert werden. Beide scheiden aber auf Grund des Schmelzpunktes aus.

Das IR-Spektrum zeigt keine Carbonylgruppe; im Doppelbindungsbereich tritt eine starke Bande bei 6.05 μ (1653/cm) auf, die der CC-Doppelbindung zuzuordnen ist.



IR-Spektrum von Diphenylketen-glykolacetal

Mit Methanol und Essigsäure als Katalysator bildet sich, entsprechend den Befunden von S. M. McELVAIN und M. J. CURRY³⁾, der Orthoester der Diphenylelessigsäure, und die Doppelbindungsbande bei 6.05 μ verschwindet. Durch Wasser in Gegenwart von Mineralsäuren als Katalysator erfolgt Ringaufspaltung zum Diphenylelessigsäure- $[\beta$ -hydroxy-äthylester]. An Stelle der Bande bei 6.05 μ tritt eine solche bei 5.78 μ (1730/cm) auf, die der Carbonylgruppe zuzuordnen ist.



Die Empfindlichkeit der cyclischen Acetate des Diphenylketens gegen Wasser erfordert strengsten Ausschluß von Feuchtigkeit³⁾.

3. MECHANISMUS

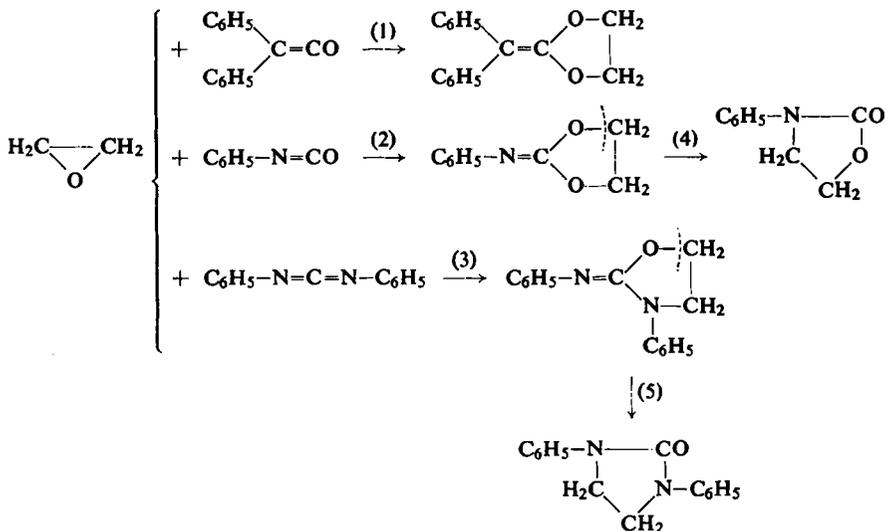
Die unterschiedlichen Ergebnisse bei der Addition von Epoxyden an Isocyanate, Carbodiimide und Ketene, die der Erwartung nach analog hätten verlaufen müssen, führten zu weiteren Versuchen, die eine einheitliche Deutung dieser drei Umsetzungen ermöglichen könnten.

Unter der Annahme, daß beim Phenylisocyanat und Diphenylcarbodiimid der erste Reaktionsschritt der Addition beim Diphenylketen entspricht, würde die Umsetzung entsprechend Reaktionsgleichung (2) und (3) ablaufen (s. S. 3290).

Es konnte nachgewiesen werden, daß bei den nach Reakt. (2) und (3) angenommenen Reaktionsprodukten unter den von uns angewandten Reaktionsbedingungen eine Aufspaltung des Ringes unter gleichzeitiger Umlagerung (Reakt. (4) und (5)) erfolgt.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 70, 3781 [1948].

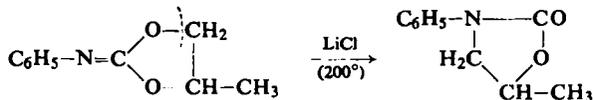
Nach Reakt. (4) entstehen die bei der Umsetzung von Isocyanaten mit Epoxyden erhaltenen Oxazolidone, nach Reakt. (5) die bei der Umsetzung von Diphenylcarbodi-



imid mit Epoxyden erhaltenen Diphenylimidazolidone. Das Additionsprodukt des Diphenylketens lagert sich nicht um, die Reaktion bleibt auf der Stufe des cyclischen Acetals stehen.

Daß diese Umlagerung unter unseren Reaktionsbedingungen stattfindet, wurde für die Reaktionen (4) und (5) nachgewiesen. Das nach Reakt. (2) angenommene Zwischenprodukt, das Anil des Äthylencarbonats, das aus Phenylisocyaniddichlorid und Dinatriumglykolat erhalten wird entsprechend der Umsetzung von Phenylisocyaniddichlorid und Natriumäthylat⁴⁾, lagert sich bei kurzem Erhitzen mit Lithiumchlorid auf 200° in 3-Phenyl-oxazolidon-(2) um.

Die Stelle, an der der Ring aufbricht, kann durch Spaltung unsymmetrisch substituierter Verbindungen ermittelt werden. So bildet das Anil des Propylencarbonats 3-Phenyl-5-methyl-oxazolidon-(2), womit gezeigt wird, daß der Dioxolanring zwischen einem Sauerstoff und der benachbarten nicht substituierten Methylengruppe gespalten wird:



Dies entspricht den Verhältnissen bei der Aufspaltung unsymmetrisch substituierter Epoxyde in Gegenwart von Basen, die ebenfalls am unsubstituierten Kohlenstoffatom erfolgt⁵⁾.

⁴⁾ SMITH, Amer. chem. J. 16, 390 [1894].

⁵⁾ l. c.¹⁾, S. 1979.

Dieselbe Umlagerung wurde am 2-Phenylimino-3-phenyl-oxazolidin⁶⁾ nachgewiesen. Dieses bildet bei kurzem Erhitzen mit Lithiumchlorid 1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2) (Reakt. (5)).

Unserer Mitarbeiterin, Frau I. SCHAIBLE, sei an dieser Stelle für ihre Mithilfe gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Epoxyden bzw. cyclischen Carbonaten mit Carbodiimiden

1.3.4-Triphenyl-imidazolidon-(2): 12.0 g Styroloxyd ($1/10$ Mol), 19.4 g Diphenylcarbodiimid ($1/10$ Mol) und 42 mg LiCl wurden 7 Stdn. unter Stickstoff auf 200° erhitzt. Ausb. 29.4 g (93% d. Th.) Triphenylimidazolidon-(2) vom Schmp. 153° (aus Methylenchlorid/n-Heptan).

$C_{21}H_{18}N_2O$ (314.4) Ber. C 80.2 H 5.8 N 8.9 O 5.1

Gef. C 80.0 H 5.8 N 8.9 O 5.6

1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2): Aus 17.6 g Äthylencarbonat ($1/5$ Mol), 38.84 g Diphenylcarbodiimid ($1/5$ Mol) und 10 Tropfen Pyridin während 3 Stdn. bei 200° wie vorstehend. 43.1 g braunes Rohprodukt wurden destilliert. Ausb. 26.7 g (62% d. Th.) vom Sdp._{0.8} 276 – 280°, Schmp. 210–212° (aus Benzol).

$C_{15}H_{14}N_2O$ (238.3) Ber. C 75.6 H 5.9 N 11.8 O 6.7

Gef. C 75.8 H 5.8 N 11.8 O 7.1 Mol.-Gew. 248 (in Phenol)

1.3-Diphenyl-4-methyl-imidazolidon-(2): Aus 13.1 g Propylencarbonat (0.12 Mol), 24.2 g Diphenylcarbodiimid (0.12 Mol) und einer Spatelspitze LiCl während 10 Stdn. bei 180° wie vorstehend. 34.2 g wurden destilliert. Ausb. 18.7 g (54.6% d. Th.) vom Sdp._{0.1} 175–184°, Schmp. 76–77°.

$C_{16}H_{16}N_2O$ (252.3) Ber. C 76.1 H 6.35 N 11.2 O 6.35

Gef. C 76.2 H 6.4 N 11.2 O 6.5

Umsetzung von Epoxyden bzw. cyclischen Carbonaten mit Diphenylketen

Diphenylketen-phenylglykolacetal: 24 g Styroloxyd ($1/5$ Mol), 42 g Azibenzil ($1/5$ Mol) sowie eine Spatelspitze LiCl wurden zur Zersetzung des Azibenzils vorsichtig auf höchstens 60° erwärmt. Dann wurde unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß 4.5 Stdn. auf 180° erwärmt. 30 g Rohprodukt wurden destilliert. Ausb. 13.5 g (45% d. Th.) vom Sdp._{0.8} 225–230°.

$C_{22}H_{18}O_2$ (314.4) Ber. C 84.05 H 5.77 O 10.17 Gef. C 83.8 H 5.8 O 10.3

Diphenylketen-phenoxyethylglykolacetal: Aus 15 γ -Phenoxy-propylenoxyd ($1/10$ Mol), 22.2 g Azibenzil ($1/10$ Mol) und einer Spatelspitze LiCl wie vorstehend während 5 Stdn. bei 190°. 39 g wurden destilliert. Ausb. 16.4 g vom Sdp._{0.1} 220–260° (42% d. Th.).

$C_{23}H_{20}O_3$ (344.4) Ber. C 80.2 H 5.56 O 13.93 Gef. C 80.2 H 5.9 O 13.9

Diphenylketen-glykolacetal: Aus 8.8 g Äthylencarbonat ($1/10$ Mol), 22.2 g Azibenzil ($1/10$ Mol) und einer Spatelspitze LiCl während 4 Stdn. bei 180° wie vorstehend. 26.4 g Rohprodukt wurden destilliert. Ausb. 11.2 g (42.4% d. Th.) vom Sdp._{0.3} 174–175°, Schmp. 149–151°.

$C_{16}H_{14}O_2$ (238.3) Ber. C 80.6 H 5.87 O 13.85 Gef. C 80.1 H 6.0 O 13.0

Diphenylketen-propylenglykolacetal: Aus 10.5 g Propylencarbonat ($1/10$ Mol), 22.2 g Azibenzil ($1/10$ Mol) und etwas LiCl während 10 Stdn. bei 200° wie vorstehend. 24 g wurden destilliert. Ausb. 12.0 g (50% d. Th.) vom Sdp._{0.2} 150–170°, Schmp. 158–160°.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252.3) Ber. C 80.96 H 6.4 Gef. C 80.3 H 6.4

⁶⁾ F. B. DAINS, R. Q. BREWSTER, S. C. BLAIR und W. C. THOMPSON, J. Amer. chem. Soc. 44, 2637 [1922].

2-Phenylimino-1.3-dioxolan: 10.8 g *Dinatriumglykolat* wurden in einer Mischung von 40 ccm Methylglykol und 20 ccm Dioxan gelöst. Der heißen Lösung ließ man während 1 Stde. 17.3 g *Phenylisocyaniddichlorid* ($\frac{1}{10}$ Mol) zutropfen, ließ abkühlen und goß die Mischung in Äther. Es wurde vom Natriumchlorid abfiltriert und fraktioniert. Ausb. 13 g (80% d. Th.) vom Sdp._{0.1} 123–130°.

$C_9H_9NO_2$ (163.2) Ber. C 66.2 H 5.6 N 8.6 O 19.6
Gef. C 65.8 H 5.8 N 8.4 O 19.1

2-Phenylimino-4-methyl-1.3-dioxolan: Aus 12.0 g *Dinatriumpropylenglykolat* und 17.3 g *Phenylisocyaniddichlorid* wie vorstehend. Ausb. 13.2 g (74.5% d. Th.) vom Sdp._{0.15} 128–132°.

Diphenyllessigsäure-[\beta-hydroxy-äthylester]: 1 g *Diphenylketen-glykolacetal* wurde in 10 ccm Dioxan gelöst und 1 ccm Wasser sowie 1 Tropfen konz. Salzsäure zugegeben. Es zeigte sich eine geringfügige Temperatursteigerung. Man ließ einen Tag stehen und fraktionierte. 0.8 g viskoses Öl vom Sdp._{0.2} 154–157°.

$C_{16}H_{16}O_3$ (256.3) Ber. C 74.97 H 6.29 O 18.72 Gef. C 74.7 H 6.4 O 18.6

2-Methoxy-2-diphenylmethyl-1.3-dioxolan: Die mit 10 ccm absol. *Methanol* und 1 Tropfen Eisessig versetzte Lösung von 1 g *Diphenylketen-glykolacetal* in 20 ccm Dioxan wurde 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und fraktioniert. Ausb. ca. 0.8 g vom Sdp._{0.15} 131–132°, Schmp. 73–75° (aus Äther).

$C_{17}H_{18}O_3$ (270.3) Ber. C 75.53 H 6.71 O 17.75 Gef. C 75.5 H 6.7 O 17.6

3-Phenyl-oxazolidon-(2) durch Umlagerung von 2-Phenylimino-1.3-dioxolan: 0.8 g *2-Phenylimino-1.3-dioxolan* wurden 5 Stdn. mit etwas LiCl auf 200° erhitzt. Das Rohprodukt wurde destilliert. Ausb. 0.45 g (56.2% d. Th.) *3-Phenyl-oxazolidon-(2)*, Schmp. 118–121°.

3-Phenyl-5-methyl-oxazolidon-(2) wurde ebenso durch Umlagerung von 1 g *2-Phenylimino-4-methyl-1.3-dioxolan* erhalten. Ausb. 0.55 g (55% d. Th.). Schmp. 76–78°.

1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2) wurde aus 1 g *2-Phenylimino-3-phenyl-oxazolidin* wie oben erhalten. Ausb. 1 g (100%), Schmp. 210–212°.