

## Reaktionen von *o*-Benzochinon-diiminen mit Ketenen<sup>1)</sup>

Willy Friedrichsen\* und Heinz-Günter Oeser

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,  
D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60

Eingegangen am 15. März 1974

*N,N'*-Dibenzoyl- und *N,N'*-Bis(phenylsulfonyl)-*o*-benzochinon-diimine reagieren mit Diphenyl- bzw. Bis(*p*-nitrophenyl)keten unter Bildung von 3,4-Dihydro-2(1*H*)-chinoxalinen. Untersuchungen zum Mechanismus (Lösungsmittel- und Substituentenabhängigkeit, Aktivierungsparameter) stehen mit der Annahme in Einklang, daß eine Mehrzentrencycloaddition mit nur wenig polarem Übergangszustand vorliegt, bei der die Diiminkomponente als elektronenärmerer und die Ketenkomponente als elektronenreicherer Reaktionspartner fungiert.

### Reactions of *o*-Benzoquinone Diimines with Ketenes<sup>1)</sup>

*N,N'*-Dibenzoyl- and *N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*o*-benzoquinone diimines react with diphenyl- and bis(*p*-nitrophenyl)ketene, resp., to yield 3,4-dihydro-2(1*H*)-quinoxalines. Investigations concerning the mechanism (solvent dependence, influence of substituents, activation parameters) are in accord with the assumption, that this reaction belongs to a type of cycloaddition with an only moderate polar transition state, in which the diimine acts as an electron-deficient and the ketene as an electron-rich reactant.

Die Reaktion von Ketenen mit Olefinen zu Cyclobutanonen ist seit langem bekannt<sup>2)</sup> und in neuerer Zeit sowohl in präparativer als auch in stereochemischer Hinsicht eingehend untersucht worden<sup>3)</sup>. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß in vielen Fällen eine einstufige<sup>4)</sup> [ $\pi 2_s + \pi 2_s$ ]-Cycloaddition<sup>5,6)</sup> mit polarem Übergangszustand<sup>3a,b)</sup> vorliegt. Es ist bemerkens-

1) Auszugsweise vorgetragen am 29. 3. 1973 auf der Chemiedozententagung in Münster/Westf.

2) Chemie in Einzeldarstellungen (Herausgeber: J. Schmidt), Bd. 1, H. Staudinger, Die Ketene, Verlag F. Enke, Stuttgart 1912.

3) <sup>3a)</sup> R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Binsch, Chem. Ber. 102, 3460 (1969). — <sup>3b)</sup> R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, ebenda 102, 3444 (1969). — <sup>3c)</sup> N. S. Isaacs und P. F. Stanbury, Chem. Commun. 1970, 1061. — <sup>3d)</sup> M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 53, 417 (1970). — <sup>3e)</sup> W. T. Brady, F. H. Parry III, R. Roe jr. und E. F. Hoff, Tetrahedron Lett. 1970, 819. — <sup>3f)</sup> W. T. Brady und R. Roe jr., J. Amer. Chem. Soc. 93, 1662 (1971).

4) Es ist berichtet worden, daß die Umsetzung des Diphenylketens mit Benzylidenanilin zweistufig verläuft: — <sup>4a)</sup> H. B. Kagan und J. L. Luche, Tetrahedron Lett. 1968, 3093. — <sup>4b)</sup> J. C. Martin, K. C. Brannock, R. D. Burpitt, P. G. Gott und V. A. Hoyle jr., J. Org. Chem. 36, 2211 (1971). Umsetzung des *tert*-Butylcyanketens mit 2,3-Pentadien: W. G. Duncan, W. Weyler jr. und H. W. Moore, Tetrahedron Lett. 1973, 4391. Synchronreaktion und zweistufiger Ablauf können bei der Reaktion von Dimethylketen mit *N*-Isobutenylpyrrolidin miteinander konkurrieren: R. Huisgen und P. Otto, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5922 (1969); P. Otto, Dissertation, Univ. München 1970.

5) <sup>5a)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1970. — <sup>5b)</sup> R. Sustmann, A. Ansmann und F. Vahrenholt, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8099 (1972).

6) R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 312 (1969).

wert, daß Ketene mit unpolaren Dienen ausschließlich nach  $\pi_2 + \pi_2$  und nicht im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion abreagieren<sup>7)</sup>, und zwar selbst dann nicht, wenn die Dienkomponente aus sowohl sterischen als auch elektronischen Gründen für eine normale Dienreaktion besonders geeignet ist<sup>8)</sup>. Wie jedoch bereits von *H. Staudinger* gefunden wurde<sup>9)</sup>, können Ketene mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen auch  $[\pi_4 + \pi_2]$ -Cycloaddukte —  $\delta$ -Lactone — bilden. In neuerer Zeit sind — insbesondere auch durch Untersuchungen von *R. Gompper* — eine Reihe solcher Reaktionen mit polaren Dienen bzw. Hetero-1,3-dienen aufgefunden worden<sup>10)</sup>. Auch kinetische Untersuchungen (Aktivierungsparameter, Lösungsmittelabhängigkeit, Substituenteneinfluß) wurden in den zuletzt genannten Systemen bereits durchgeführt<sup>11)</sup>. Bereits vor einiger Zeit fand man, daß die Umsetzung von *o*-Chinonen mit Ketenen zu 1,4-Benzodioxan-2-onen führt<sup>12)</sup>. Allerdings sind sowohl die Strukturen der aus unsymmetrischen *o*-Chinonen hervorgehenden Addukte (die Reaktion verläuft offensichtlich regioselektiv)<sup>13)</sup> als auch der Mechanismus dieser Reaktion bisher nicht untersucht worden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Umsetzungen einiger *o*-Benzochinon-diimine<sup>14)</sup> mit Diphenyl- bzw. Bis(*p*-nitrophenyl)keten beschrieben.

Die *o*-Benzochinon-diimine **1a–d** sind bekannt und wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Verbindung **1e** war bisher noch nicht beschrieben. Zu ihrer Darstellung haben wir das *N,N'*-Dibenzoyl-4,5-dimethyl-*o*-phenylendiamin zunächst — in Analogie zu Literaturangaben<sup>15)</sup> — mit Bleitetraacetat in Benzol dehydriert; dabei erhielten wir jedoch das Produkt **2**, welches offensichtlich durch Addition von Essigsäure an das primär entstehende Diimin **1e** entsteht. Die angegebene Struktur geht aus den analytischen und spektroskopischen Daten und aus den bekannten Analogreaktionen<sup>14)</sup> hervor. Wird die Dehydrierung in Gegenwart geringer Mengen Pyridin vorgenommen, so läßt sich das in roten Blättchen kristalli-

7) Die Struktureinheit  $R_2C=CO$  kann in die 1,4-Stellung von Dienen jedoch leicht auf einem zweistufigen Weg eingeführt werden: *E. J. Corey, T. Ravindranathan und S. Terashima*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4326 (1971); *D. A. Evans, W. L. Scott und L. K. Truesdale*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 121.

8) *R. Huisgen und P. Otto*, *Chem. Ber.* **102**, 3475 (1969); *W. T. Brady und R. Roe jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4618 (1970). Zur Umsetzung des 1,3-Diphenylisobenzofurans mit Diphenylketen s. *K. Bermes*, Dissertation, Univ. München 1963, S. 51. In einer kürzlich erschienenen Arbeit wird als Bedingung für den Eintritt einer solchen Reaktion abgeleitet, daß ein besonderes elektronenarmes Dien vorliegen muß: *K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Luskus*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7301 (1973), und zwar S. 7314.

9) *H. Staudinger und R. Endle*, *Liebigs Ann. Chem.* **401**, 263 (1913), und l. c.<sup>2)</sup>.

10) Literaturzusammenstellung: l. c.<sup>6)</sup>; s. a. *F. Duran und L. Ghosez*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 245.

11) *K.-P. Paul*, Dissertation, Univ. München 1969.

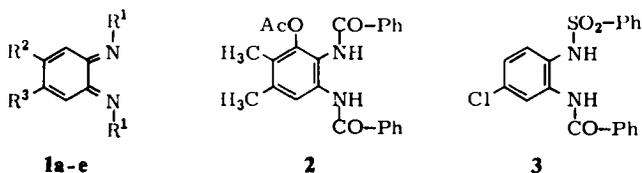
12) Zusammenstellung: *H. Ulrich*, *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, Academic Press, New York 1967.

13) *W. Ried und W. Radt*, *Liebigs Ann. Chem.* **676**, 110 (1964). Wir haben die dort beschriebene Reaktion des Diphenylketens mit 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon nachgearbeitet und auch lediglich ein Regioisomeres gefunden (NMR [ $CDCl_3$ ,  $\delta$  in ppm]: 1.25 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.40 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 6.96, 7.06 (AB-q,  $J = 2.5$  Hz, 2H), 7.18–7.54 (m, 10H)).

14) Eine Übersicht über Darstellung und Reaktionen von *o*-Benzochinon-diimininen findet man bei *R. Adams und W. Reifschneider*, *Bull. Soc. Chim. France* **1958**, 23; s. a. *M. Lora-Tamayo und J. L. Soto*, in *1,4-Cycloaddition Reactions* (*J. Hamer*, Ed.), Chap. 7, Academic Press, New York 1967.

15) *R. Adams und J. W. Way*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2763 (1954).

sierende Diimin **1e** in befriedigender Ausbeute isolieren. Analytische Daten und Spektren sichern die angegebene Struktur (s. exp. Teil). Das Diimin **1e** reagiert erwartungsgemäß mit Essigsäure unter Bildung von **2**.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>a</b>	SO <sub>2</sub> Ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	SO <sub>2</sub> Ph	H	Cl
<b>c</b>	COPh	H	H
<b>d</b>	COPh	H	Cl
<b>e</b>	COPh	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Wir haben auch Versuche zur Darstellung des 4-Methoxy-*N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*o*-benzochinon-diimins unternommen. Das auf dem üblichen Wege gewonnene Diamid liefert bei der Dehydrierung mit Bleitetraacetat rote Kristalle vom Schmp. 139°C, die aufgrund ihrer Instabilität jedoch nicht gereinigt werden konnten. Bei der Reduktion mit SO<sub>2</sub> in Diäthyläther/Wasser konnte das Diamid in 42proz. Ausbeute zurückgewonnen werden.

Auch die Darstellung eines Diimins mit zwei verschiedenen Aroylgruppen — und zwar des *N*-Benzoyl-5-chlor-*N'*-phenylsulfonyl-*o*-benzochinon-diimins — aus der entsprechenden gemischtaroylierten Vorstufe **3** ist uns nicht gelungen (Einzelheiten s. exp. Teil).

Bei der Umsetzung der Diimine **1a–e** mit Diphenylketen wurden 1:1-Addukte erhalten, bei denen es sich nach den IR-Spektren und den weiter unten zu besprechenden Abbaureaktionen um 3,4-Dihydro-2(1*H*)-chinoxalinone handelt<sup>16)</sup>. Tab. 1 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Verbindungen.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>a</b>	SO <sub>2</sub> Ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>b<sub>1</sub></b>	SO <sub>2</sub> Ph	H	Cl
<b>b<sub>2</sub></b>	SO <sub>2</sub> Ph	Cl	H
<b>c</b>	COPh	H	H
<b>d<sub>1</sub></b>	COPh	H	Cl
<b>d<sub>2</sub></b>	COPh	Cl	H
<b>e</b>	COPh	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Während die reaktiveren (s. dazu unten) *N,N'*-Bis(phenylsulfonyl)diimine **1a** und **1b** die Addukte in guter Ausbeute liefern, ist die Umsetzung der *N,N'*-Dibenzoyldiimine von Zersetzungsreaktionen der Diimine begleitet; aus diesem Grunde sind

<sup>16)</sup> Die von R. Pflieger und A. Jäger, Chem. Ber. **90**, 2460 (1957), beschriebenen Addukte des Diphenyl- bzw. Phenylketen an Biacetyl-dianil sind keine Dihydropyrazinone, sondern Azetidinone: M. Sakamoto und Y. Tomimatsu, Yakugaki Zasshi **90**, 1386 (1970). In den von R. D. Burpitt, K. C. Brannock, R. G. Nations und J. C. Martin, J. Org. Chem. **36**, 2222 (1971), hergestellten Addukten aus Dimethylketen und Dianilen liegt aufgrund der NMR- und IR-Spektren die Vermutung nahe, daß die von den Autoren angegebenen Strukturen nicht zutreffen, sondern daß Azetidinone isoliert worden sind.

Tab. 1. Übersicht über die erhaltenen Dihydrochinoxalinone

4	Ausb. (%)	Schmp. °C (Lösungsmittel)	IR (KBr; cm <sup>-1</sup> )	UV [nm(log ε)], Lösungsmittel
a	90	225 (CHCl <sub>3</sub> /PÄ)	1723	231 (4.36), CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
b <sub>1</sub>	32	160 (Eisessig)	1725	222 (4.65), CH <sub>3</sub> OH
b <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	32	241 (CHCl <sub>3</sub> /PÄ)	1720	231 (4.57), CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
c	6 (76) <sup>b)</sup>	229 (Benzol/Hexan)	1732, 1675	245 (4.49), CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
d <sub>1</sub>	2.5	280 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Äther)	1736, 1692, 1680	—
d <sub>2</sub>	3 (81 <sup>b,c)</sup>	285 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Äther)	1736, 1690, 1678	—
e	8	179 (Eisessig/H <sub>2</sub> O)	1710, 1680	—

<sup>a)</sup> Die Gesamtrohausbeute an beiden Isomeren (als Gemisch) betrug 91 %.

<sup>b)</sup> Bei 30fachem Überschuß an Diphenylketen.

<sup>c)</sup> Isomerenmisch 4d<sub>1</sub> + 4d<sub>2</sub>.

die Ausbeuten dürftig; sie lassen sich jedoch bei Verwendung eines großen Überschusses an Diphenylketen wesentlich erhöhen (siehe Beispiele 4c und 4d<sub>1</sub> + 4d<sub>2</sub>). Wiederholt konnte aus den Ansätzen mit 1c das *N,N'*-Dibenzoyl-*o*-phenylendiamin isoliert werden. Dies legte den Gedanken nahe, daß die Diimine 1 — in Analogie zu vielen *o*-Chinonen<sup>17)</sup> — geeignete wasserstoffhaltige Verbindungen dehydrieren können. Wir haben dies an vier Beispielen geprüft: Die Umsetzung des Diimins 1c mit 1,3-Cyclohexadien, 1,4-Cyclohexadien, Hydrazodicarbonsäure-diäthylester und 9,10-Dihydroanthracen führte in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur in den angegebenen Zeiten zum Diamid.

Tab. 2. Dehydrierungsreaktionen mit 1c

Substrat (c in mmol/20 ml)	1c (c in mmol/20 ml)	Reaktionszeit (h)	Ausb. (%)
1,3-Cyclohexadien (3.75)	1.40	20	16
1,4-Cyclohexadien (0.435)	2.0	1	96
Hydrazodicarbonsäure-diäthylester (0.72)	0.72	8	2
9,10-Dihydroanthracen (1.10)	0.286	20	60

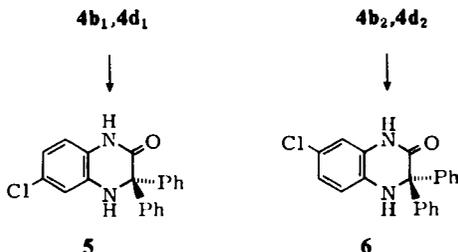
Faßt man den vorliegenden Reaktionstyp als eine Gruppenübertragungsreaktion auf<sup>5a)</sup>, so erkennt man, daß die nach *Woodward-Hoffmann* symmetrieerlaubten Reaktionen recht gute, die symmetrieverbotenen Reaktionen jedoch schlechte Ausbeuten an Diamid liefern.

### Struktur der Regioisomeren

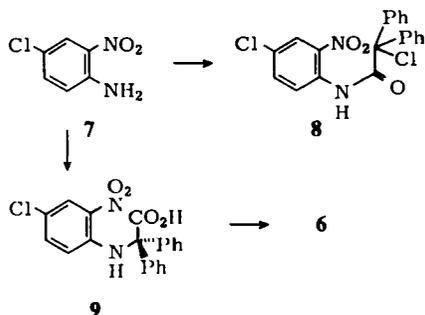
Aus Tab. 1 geht hervor, daß die Reaktion mit den beiden unsymmetrischen Diiminen 1b und 1d nicht regioselektiv verläuft, sondern jeweils zu den Regioisomerenpaaren 4b<sub>1</sub>, 4b<sub>2</sub> und 4d<sub>1</sub>, 4d<sub>2</sub> führt. Die Strukturen der Isomeren wurden in der

<sup>17)</sup> L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, S. 125, John Wiley, N. Y. 1967.

folgenden Weise bestimmt. Die Hydrolyse der Amide **4b<sub>1</sub>**, **4b<sub>2</sub>**, **4d<sub>1</sub>** und **4d<sub>2</sub>** (konz. Schwefelsäure, 100°C, 5 min) liefert die beiden isomeren entacylierten 3,4-Dihydro-2(1*H*)-chinoxalinone **5** und **6**, von denen eines auf unabhängigem Wege synthetisiert werden konnte.



Wir haben zunächst versucht, die durch Acylierung des 4-Chlor-2-nitroanilins (**7**) mit Diphenyllessigsäurechlorid zugängliche Verbindung **8** reaktiv zum Lactam zu cyclisieren. Unter den von uns angewandten Bedingungen (Ra-Ni, Äthanol) entstanden auch eine Reihe von Substanzen, unter denen jedoch die Verbindung **5** nicht aufzufinden war.



Aus diesem Grunde haben wir das 4-Chlor-2-nitroanilin (**7**) zunächst nach einer modifizierten Vorschrift von *Crowther*<sup>18)</sup> in 92.5proz. Ausbeute zur Carbonsäure **9** umgesetzt; diese konnte mit Diazomethan als Methylester charakterisiert werden. Die Reduktion von **9** mit SnCl<sub>2</sub> in verdünnter äthanolischer Lösung<sup>19)</sup> führte in 34proz. Ausbeute direkt zum Isomeren **6**. Damit sind die Strukturen der Regioisomeren **4b<sub>1</sub>**, **4b<sub>2</sub>**, **4d<sub>1</sub>** und **4d<sub>2</sub>** bewiesen.

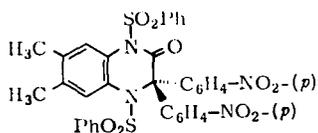
Für mechanistische Untersuchungen (s. unten) benötigten wir das Addukt des Bis(*p*-nitrophenyl)ketens an das Diimin **1a**. Dazu wurde das (*p*-Nitrobenzoyl)(*p*-nitrophenyl)diazomethan zunächst nach Literaturangaben<sup>20)</sup> in Benzol zum Keten umgesetzt; wie wir fanden, läßt sich die Ausbeute jedoch erhöhen, wenn die Stickstoff-

18) *A. F. Crowther, F. H. S. Curd, D. G. Davey und G. J. Stacey, J. Chem. Soc. 1949, 1260*; eine Reihe weiterer Versuche (Umsetzung von **7** mit Chlordiphenyllessigsäure in HMPT [150°C], in Pyridin [80°C] und in Triäthylamin [89°C]) waren erfolglos.

19) Bei der Reduktion der Nitroverbindung mit Zn/HCl wurden die Spaltprodukte Diphenyllessigsäure und 4-Chlor-*o*-phenylendiamin erhalten; mit Raney-Nickel/Hydrazin entstanden in einer in ihrem Verlauf noch ungeklärten Reaktion 4-Chlor-*o*-phenylendiamin und Benzophenon-hydraxon.

20) *H. Droscher und E. F. Jenny, Helv. Chim. Acta 51, 643 (1968)*.

abspaltung in siedendem Toluol vorgenommen wird. Anschließende Umsetzung des lediglich in Lösung dargestellten Ketens mit dem Diimin **1a** lieferte in 76proz. Ausbeute das Cycloaddukt **10**.

**10**

### Untersuchungen zum Mechanismus

Den elektronischen Substituenteneinfluß in den beiden Reaktionspartnern haben wir durch quantitative Konkurrenzexperimente<sup>21)</sup> zwischen verschiedenen substituierten Diiminen **1** einerseits und dem Diphenyl- bzw. Bis(*p*-nitrophenyl)keten andererseits bestimmt.

#### a) Variation der Diiminkomponente

Gleiche molare Mengen der Diimine **1b** und **1d** wurden mit einem Unterschluß Diphenylketen umgesetzt; nach Beendigung der Reaktion (1 h, Raumtemp.) wurde der Ansatz chromatographisch aufgearbeitet. Dabei wurde lediglich das Gemisch der beiden Regioisomeren **4b<sub>1</sub>**, **4b<sub>2</sub>** in einer Ausbeute von 78% isoliert. In einem weiteren Versuch haben wir das nicht umgesetzte Diimin **1d** in einer Ausbeute von 89% zurückgewonnen. Nimmt man an, daß das Isomerengemisch **4d<sub>1</sub>**, **4d<sub>2</sub>** in einer Ausbeute von weniger als 5% entstanden ist, so erhält man aus (1) eine Konkurrenzkonstante<sup>22)</sup>  $t > 46$ .

$$\frac{k_2^{1b}}{k_2^{1d}} = \frac{\log[1b]_0 - \log([1b]_0 - ([4b_1] + [4b_2]))}{\log[1d]_0 - \log([1d]_0 - ([4d_1] + [4d_2]))} \quad (1)$$

$k_2^{1b}$ : RG-Konstante der Reaktion **1b** mit Diphenylketen zu **4b<sub>1</sub>** + **4b<sub>2</sub>**;

$k_2^{1d}$ : analog definiert;

$[1b]_0$ ,  $[1d]_0$ : Anfangskonzentrationen an **1b** bzw. **1d**;

$[4b_1] + [4b_2]$ ,  $[4d_1] + [4d_2]$ : Ausbeuten an den Regioisomerengemischen **4b<sub>1</sub>** + **4b<sub>2</sub>** bzw. **4d<sub>1</sub>** + **4d<sub>2</sub>** (in mmol; dabei wurde als Gesamtausbeute 100% angesetzt).

In analoger Weise haben wir die Konkurrenzkonstante für die Umsetzung der beiden Diimine **1a** und **1b** mit Diphenylketen zu

$$\frac{k_2^{1b}}{k_2^{1a}} = 13.5$$

bestimmt. Aus den beiden Werten geht also hervor, daß in der vorliegenden Reaktion ein Elektronenakzeptor-Substituent im Diimin die Reaktionsgeschwindigkeit er-

<sup>21)</sup> T. S. Lee, *Competing Reactions*, in A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry* Bd. VIII, S. 100, Verlag Interscience Publ., New York 1953; R. Huisgen, in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. III/1, S. 101, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>22)</sup> Bei der Ableitung der Beziehung (1) muß man voraussetzen, daß die beiden betrachteten Konkurrenzreaktionen von 1. Ordnung in  $[1b]$  bzw.  $[1d]$ , und zwar beliebiger, jedoch gleicher Ordnung in der Diphenylketen-Konzentration sind.

höht. Daraus läßt sich ohne weitere Experimente nicht die Annahme herleiten, daß die Aktivierungsenthalpie der Reaktion zu  $4b_1 + 4b_2$  kleiner ist als die Aktivierungsenthalpie der Reaktion zu  $4d_1 + 4d_2$ . Kleine Substituenteneffekte können entropiebedingt sein<sup>23)</sup>.

#### b) Variation der Kettenkomponente

Nach den oben genannten Ergebnissen lag der Gedanke nahe, daß das Keten als elektronenreichere Komponente reagiert. Wir haben zur Prüfung dieser Vermutung einen Konkurrenzversuch des Diimins **1a** mit dem Diphenyl- und dem Bis(*p*-nitrophenyl)keten durchgeführt. Da die zu erwartenden Addukte **4a** und **10** in den von uns untersuchten Lösungsmittelsystemen gleiche oder sehr ähnliche  $R_F$ -Werte aufwiesen, haben wir die Analyse des entstandenen Reaktionsgemisches NMR-spektroskopisch vorgenommen. Dazu sind einerseits die  $CH_3$ -Signale (**4a**:  $\delta_1 = 2.21$  ppm,  $\delta_2 = 2.31$  ppm; **10**:  $\delta_1 = 2.27$  ppm,  $\delta_2 = 2.35$  ppm) und andererseits ein scharfes Signal bei  $\delta = 7.05$  ppm geeignet, welches den 10 Aromatenprotonen in **4a** zuzuordnen ist. Aus zwei Versuchen wurde der Wert

$$f = \frac{k_2^{(A)}}{k_2^{(B)}} = 1.72$$

$k_2^{(A)}$ : RG-Konstante für die Umsetzung des Diphenylketens mit **1a**

$k_2^{(B)}$ : RG-Konstante für die Umsetzung des Bis(*p*-nitrophenyl)ketens mit **1a**

erhalten. Dieser Wert stützt also die eingangs erwähnte Vermutung, daß die Kettenkomponente den elektronenreicheren Reaktionspartner darstellt.

#### c) Kinetische Untersuchungen

Notwendige — jedoch nicht hinreichende<sup>6)</sup> — Bedingungen für eine „Synchronreaktion“<sup>24)</sup> scheinen — sofern man die bei der Diels-Alder-Reaktion ermittelten Werte zugrunde legt<sup>25)</sup> — eine geringe Aktivierungsenthalpie, eine stark negative Aktivierungsentropie und eine nur geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels zu sein. Wir haben die genannten Größen für die Reaktion von **1a** mit Diphenylketen bestimmt. Dazu eignet sich — wie aus den UV-Spektren der Edukte **1a** und Diphenylketen und des Produkts **4a** hervorgeht — die spektrometrische Verfolgung des langwelligen UV-Maximums von **1a**. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1.) Das Lambert-Beersche Gesetz ist für das Diimin **1a** in dem gewählten Konzentrationsbereich ( $0.32 - 3.5 \cdot 10^{-4}$  mol · Liter<sup>-1</sup>) gültig;

2.) Die Reaktion verläuft sowohl für das Diimin **1a** als auch für das Diphenylketen nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, insgesamt also nach einem Gesetz 2. Ordnung ab;

3.) Für die Aktivierungsparameter wurden folgende Werte erhalten:  $\Delta H^\ddagger = 9.3 \pm 0.7$  kcal · mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger = -33 \pm 2$  Clausius (in Benzol<sup>26)</sup>;

<sup>23)</sup> S. z. B. G. Kresze und W. Kosbahn, *Tetrahedron* **27**, 1931 (1971).

<sup>24)</sup> Über eine Analyse dieses Begriffs s. A. H. Andrist, *J. Org. Chem.* **38**, 1772 (1973).

<sup>25)</sup> A. Wasserman, *Diels-Alder Reactions*, Elsevier Publ. Corp., Amsterdam 1965; K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

<sup>26)</sup> Die angegebenen Fehlerbreiten errechnet man unter der Voraussetzung, daß in dem gewählten Temperaturbereich die Fehler in den  $k_2$ -Werten 5% betragen.

4.) Die Polarität des Lösungsmittels hat — wie aus den Werten der Tab. 3 hervorgeht — auf die RG-Konstante nur einen geringen Einfluß. Zudem ist die Korrelation der  $\log k_2$ -Werte mit den Lösungsparametern  $E_T^{27)}$  bzw.  $\mu$  nur mäßig.

Tab. 3. Abhängigkeit der RG-Konstanten vom Lösungsmittel

Lösungsmittel	$10^2 \cdot k_2$ (Liter · mol <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (rel)	$2 + \log k_2$	$E_T^{a)}$ (kcal · mol <sup>-1</sup> )	$\mu^{a)}$ (Debye)
Benzol	4.2	1.00	0.6232	34.5	0.00
Chloroform	4.4	1.05	0.6435	39.1	1.01
Toluol	4.75	1.13	0.6767	33.9	0.36
Methylenchlorid	7.0	1.67	0.8451	41.1	1.60
Acetonitril	10.7	2.55	1.0294	46.0	3.92

a) Die Gleichungen für die Ausgleichsgeraden lauten:  $2 + \log k_2 = 3.106 \cdot 10^{-2} \cdot E_T - 4.451 \cdot 10^{-1}$  mit  $r = 0.90$ ;  $2 + \log k_2 = 1.064 \cdot 10^{-1} \cdot \mu + 6.169 \cdot 10^{-1}$  mit  $r = 0.95$ .

Nach der *Kirkwood-Onsager-Theorie*<sup>28)</sup> läßt die Reaktion zweier dipolarer Molekeln dann einen fehlenden Solvenseinfluß erwarten, wenn gilt:

$$\left[ \frac{\mu^2}{r^3} \right]_{1a} + \left[ \frac{\mu^2}{r^3} \right]_{\text{Diphenylketen}} = \left[ \frac{\mu^2}{r^3} \right]^*$$

( $\mu$ : Dipolmoment,  $r$ : Molekülradius)

Setzt man für die Kuben der Radien die Molmassen ein, so errechnet man aus dem bekannten Dipolmoment des Diphenylketens (1.76 D)<sup>29)</sup> und dem von uns ermittelten Wert für das Diimin **1a** (2.46 D) einen Wert für  $\mu^*$  von 4.31 D; dieser Wert stimmt fast genau mit dem Dipolmoment von **4a** (4.04 D) überein.

Nach den vorliegenden Konkurrenzexperimenten und den kinetischen Befunden kann man die Umsetzung von Diphenyl- bzw. Bis(*p*-nitrophenyl)keten mit *o*-Benzochinon-diimin als eine Mehrzentrencycloaddition mit wenig polarem Übergangszustand, bei der die Diiminkomponente als elektronenärmerer und die Ketenkomponente als elektronenreicherer Reaktionspartner fungiert, klassifizieren. Es ist bemerkenswert, daß die Reaktion nicht regioselektiv verläuft. Wie kürzlich berichtet wurde<sup>30)</sup>, ist bei Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf damit zu rechnen, daß die Regioselektivität wenig ausgeprägt sein kann; zudem kann der Reaktionsverlauf überwiegend bzw. ausschließlich durch die Aktivierungsentropien determiniert sein<sup>31, 32)</sup>.

Es ist grundsätzlich denkbar, daß zunächst — in Analogie zu Azomethinen — das Keten an eine C=N-Bindung unter Bildung eines Spiroazetidinons addiert wird,

27) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 (1963).

28) S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Processes, McGraw Hill, New York 1941.

29) C. L. Angyal, G. A. Barclay, A. A. Hukins und R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc. **1951**, 2583.

30) K. N. Houk, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4093 (1973).

31) S. z. B. H. E. Hennis, J. Org. Chem. **28**, 2570 (1963); M. T. H. Liu und C. Schmidt, Tetrahedron **27**, 5289 (1971); G. Kresze, H. Saitner, J. Firl und W. Kosbahn, Tetrahedron **27**, 1941 (1971).

32) S. z. B. M. Christl und R. Huisgen, Chem. Ber. **106**, 3345 (1973).

welches sich dann anschließend zum Reaktionsprodukt umlagert. Diese Möglichkeit ist jedoch deshalb wenig wahrscheinlich, weil Azomethine mit Diphenylketen als nucleophile Komponente reagieren<sup>4a)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

## Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub>- bzw. [D<sub>6</sub>]DMSO-Lösung mit einem Varian-A-60-Gerät unter Verwendung von Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Gitterspektrometer 421 der Fa. Perkin-Elmer, die Massenspektren mit einem CH 4 der Fa. Atlas, Bremen, und die UV-Spektren mit einem Spektralphotometer R PQ 20A der Fa. Zeiss angefertigt. Für die kinetischen Messungen wurde das UR-Spektrophotometer 137 UV der Fa. Perkin-Elmer benutzt. Für die Säulenchromatographie verwendete man Kieselgel 0.05–0.2 mm der Fa. Merck.

### Reinigung der Lösungsmittel

**Methylenchlorid, Chloroform:** Nach dem Trocknen über wasserfreiem Kaliumcarbonat wurde über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bas. (Merck) filtriert, einen Tag mit 5 Gew.-% Diphenylketen stehen lassen, danach abdestilliert und noch einmal über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bas. filtriert.

**Toluol, Benzol:** Die über Natrium getrockneten Lösungsmittel wurden unmittelbar vor Gebrauch über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bas. (Merck) filtriert.

**Acetonitril<sup>33)</sup>:** Acetonitril wurde 2 h über Phosphorpentoxid unter Rückfluß erhitzt und anschließend abdestilliert. Dieser Vorgang wurde viermal wiederholt. Filtration über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bas. und darauffolgende fraktionierte Destillation mit Methylenchlorid ergaben ein reines Lösungsmittel.

**Diphenylketen** wurde nach Literaturangaben aus Benzoylphenyldiazomethan dargestellt. Bei der thermischen Zersetzung hat sich als Wärmeüberträger Toluol bewährt.

**Bis(*p*-nitrophenyl)keten<sup>20)</sup>:** Eine Lösung von 1.0 g (3.2 mmol) (*p*-Nitrobenzoyl)(*p*-nitrophenyl)diazomethan (durch Chromatographie an Kieselgel Merck, 0.05–0.2 mm mit Chloroform gereinigt; Schmp. 132°C, Lit.<sup>20)</sup>: 131–132°C) in 100 ml absol. Toluol wurde unter Reinstickstoff 1 h unter Rückfluß erhitzt. Dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Chloroform) war danach kein (*p*-Nitrobenzoyl)(*p*-nitrophenyl)diazomethan mehr nachweisbar. Die Gehaltsbestimmung wurde durch Umsetzung mit **1a** vorgenommen (s. unten). Ausb. 76%.

***N,N'*-Dibenzoyl-4,5-dimethyl-*o*-phenylendiamin:** Unter Rühren und Eiskühlung wurde eine Lösung von 5.00 g (37 mmol) 4,5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin in 50 ml Pyridin mit 12.0 g (85 mmol) Benzoylchlorid versetzt und anschließend noch 14 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde abgenutscht und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhielt 11.0 g (70%) farblose Nadeln vom Schmp. 255°C.

IR (KBr): 3265 (NH), 1645 cm<sup>-1</sup> (NHCO). — NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.28 ppm (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.5–8.2 (m, 12H), 8.80 (s, 2H, NH).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (344.4) Ber. C 76.72 H 5.85 N 8.13 Gef. C 76.54 H 5.77 N 7.95

<sup>33)</sup> W. Bunge, in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

*N,N'*-Dibenzoyl-4,5-dimethyl-*o*-benzochinon-diimin (1e): Eine Lösung von 500 mg (1.45 mmol) *N,N'*-Dibenzoyl-4,5-dimethyl-*o*-phenylendiamin in 50 ml gereinigtem  $\text{CHCl}_3$  und 1 ml Pyridin wurde mit 700 mg (1.58 mmol) Bleitetraacetat versetzt und 1 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wurde filtriert, einmal mit 50 ml halbgesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit 50 ml Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, auf 5 ml eingengt, mit 30 ml Petroläther versetzt und sofort filtriert. Nach 15stdg. Stehenlassen bei 5°C isolierte man 300 mg (60%) rote Blättchen, die durch Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3$ /Petroläther gereinigt werden konnten. Schmp. ab 157°C mit beginnender Zersetzung.

IR (KBr): 1660, 1620  $\text{cm}^{-1}$ . — UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 415 (2.99), 238 nm (4.44). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.12 ppm (d, 6H,  $J$  = 1 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 6.53 (q, 2H,  $J$  = 1 Hz), 7.45–8.00 (m, 10H). — MS:  $m/e$  = 342 ( $\text{M}^+$ ), 327 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 237 ( $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ ), 222 (237 –  $\text{CH}_3$ ), 207 (222 –  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  (342.4) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 76.97 H 5.11 N 7.87

3-Acetoxy-*N,N'*-dibenzoyl-4,5-dimethyl-*o*-phenylendiamin (2): 5.00 g (14.5 mmol) *N,N'*-Dibenzoyl-4,5-dimethyl-*o*-phenylendiamin wurden mit 7.0 g (15.8 mmol) Bleitetraacetat in 200 ml Benzol 1.5 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wurde filtriert, auf 50 ml eingengt und mit 50 ml Petroläther versetzt. Man erhielt 4.2 g (70%) farblose Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol/*n*-Hexan bei 143°C schmolzen.

IR (KBr): 3370 (NH), 1737 ( $\text{OCOCH}_3$ ), 1660  $\text{cm}^{-1}$  (NHCO). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>34</sup>:  $\delta$  = 1.58 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.96 (d, 3H,  $J$  = 1 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 2.06 (s, 3H,  $\text{OCOCH}_3$ ), 6.17 (q, 1H,  $J$  = 1 Hz), 7.3–8.1 (m, 11H), 9.00 (s, 1H, NH). — MS:  $m/e$  = 402 ( $\text{M}^+$ ), 343 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$  (402.5) Ber. C 71.63 H 5.51 N 6.96 Gef. C 71.55 H 5.37 N 6.85

*N,N'*-Dibenzoyl-4,5-dimethyl-3-propionyloxy-*o*-phenylendiamin: 2.00 g (5.80 mmol) *N,N'*-Dibenzoyl-4,5-dimethyl-*o*-phenylendiamin wurden mit 2.68 g (6.00 mmol) Bleitetraacetat in 50 ml Benzol unter Zusatz von 5 g Propionsäure 3 h unter Rückfluß erhitzt und dann wie 2 aufgearbeitet. Es wurden 2.45 g (98%) farblose Kristalle vom Schmp. 128°C erhalten. Die Substanz verfärbte sich beim Stehenlassen an der Luft bräunlich.

IR (KBr): 3360 (NH), 1735 ( $\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$ ), 1665  $\text{cm}^{-1}$  (NHCO). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.11 ppm (t, 3H,  $J$  = 8 Hz), 1.56 (s, 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 1.88 (d, 3H,  $J$  = 1.5 Hz, 5- $\text{CH}_3$ ), 2.26 (q, 2H,  $J$  = 8 Hz), 6.15 (q, 1H,  $J$  = 1.5 Hz), 7.28–8.10 (m, 11H, 10 arom. Protonen und 1 NH), 9.32 (breites s, 1H, NH).

4-Methoxy-*N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*o*-phenylendiamin: 25.2 g (0.15 mol) 4-Methoxy-2-nitroanilin wurden in 300 ml Äthanol gelöst und nach Zusatz von 25 ml 80proz. Hydrazinhydrat bei 35°C unter ständigem Rühren innerhalb von 8 h mit 4.0 g Raney-Nickel versetzt. Nach weiterem 12stdg. Rühren bei 35°C wurde noch 1 h unter Rückfluß erhitzt, abgesaugt und eingedampft. Der vom Äthanol befreite zähflüssige Rückstand wurde in 100 ml Pyridin gelöst und unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 41 ml (0.32 mol) Benzolsulfochlorid versetzt. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde in 400 ml 5 N HCl eingegossen; der ölige Niederschlag kristallisierte innerhalb von 2 h durch. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Phosphorpentoxid wurde das Diamid durch Filtration über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Aus Eisessig/Wasser wurde es in einer Ausb. von 17 g (27% über beide Stufen) in farblosen Nadeln vom Schmp. 108–110°C erhalten.

<sup>34</sup> Zur Zuordnung der Signale wurde die entsprechende Propionyloxyverbindung (s. folgenden Versuch) dargestellt.

IR (KBr): 3210  $\text{cm}^{-1}$  (NH). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.66$  ppm (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.46 (m, 2H), 6.60 (s, 1H, NH), 6.78 (m, 1H), 7.3–7.7 (m, 11H, 10 arom. Protonen und 1 NH).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$  (418.5) Ber. C 54.53 H 4.34 N 6.69 S 15.32  
Gef. C 54.98 H 4.77 N 6.35 S 15.14

Bei der Dehydrierung des vorstehend beschriebenen Diamids mit Bleitetraacetat in Eisessig bei Raumtemp. wurde ein voluminöser roter Niederschlag vom Schmp. 139°C (Zers.) erhalten, der sich nicht umkristallisieren ließ. Die Reduktion dieser roten Substanz mit  $\text{SO}_2$  in Diäthyläther/Wasser bei Raumtemp. lieferte nach der Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Acetonitril (10:1) 42% (berechnet unter der Annahme, daß in der roten Substanz das Diimin vorgelegen hat) 4-Methoxy-*N,N'*-bis(phenylsulfonyl)-*o*-phenylendiamin vom Schmp. 108°C zurück.

**4-Chlor-2-nitro-*N,N*-bis(phenylsulfonyl)anilin:** Eine Lösung von 34.5 g (0.20 mol) 4-Chlornitroanilin in 200 ml Pyridin wurde unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 56.5 ml (0.44 mol) Benzolsulfochlorid versetzt. Nach 14stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der gelbliche Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 65 g (72%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 197°C.

NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.13$  ppm (d, 1H,  $J = 9$  Hz), 7.2–8.0 (m, 11H), 8.35 (d, 1H,  $J = 2.7$  Hz). — MS:  $m/e = 452$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{S}_2$  (452.9) Ber. C 47.74 H 2.89 N 6.19 S 14.16  
Gef. C 47.90 H 3.05 N 6.26 S 14.28

**4-Chlor-2-nitro-*N*-(phenylsulfonyl)anilin:** Zu einer Lösung von 20.2 g (0.36 mol) KOH in 300 ml Äthanol wurden unter Rühren 40 g (88 mmol) 4-Chlor-2-nitro-*N,N*-bis(phenylsulfonyl)anilin zugegeben und anschließend 15 min unter Rückfluß erhitzt. Der verfestigte Kolbeninhalt wurde in 100 ml Wasser suspendiert, auf 80°C erhitzt, heiß filtriert und das Filtrat mit 5 N HCl auf pH 1 eingestellt. Es wurden 25 g (90%) goldgelbe Kristalle vom Schmp. 116°C (Lit.<sup>35</sup>): 115–116°C erhalten.

**5-Chlor-2-(phenylsulfonylamino)anilin:** Eine Lösung von 10 g (32 mmol) 4-Chlor-2-nitro-*N*-(phenylsulfonyl)anilin in 250 ml Äthanol wurde bei 40°C zunächst mit 6 g 80proz. Hydrazinhydrat, anschließend portionsweise mit 2 g Raney-Nickel versetzt, 12 h bei 40°C gerührt und danach noch 10 h unter Rückfluß erhitzt. Die noch warme Lösung wurde filtriert, mit Aktivkohle behandelt und der zähflüssige Abdampfrückstand durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylenechlorid gereinigt. Aus Äthanol/Wasser wurden 4.5 g (50%) farblose Nadeln vom Schmp. 150°C (Lit.<sup>35</sup>): 152–153°C erhalten.

***N*-Benzoyl-5-chlor-2-(phenylsulfonylamino)anilin (3):** Eine Lösung von 13 g (46 mmol) 5-Chlor-2-(phenylsulfonylamino)anilin in 70 ml Pyridin wurde unter Rühren und Eiskühlung mit 5.76 ml (50 mmol) Benzoylchlorid versetzt. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde auf 100 ml 5 N HCl gegossen, das ausgefallene Öl durch Digerieren mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung und Wasser gereinigt und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhielt 13 g (73%) farblose Nadeln vom Schmp. 151°C.

IR (KBr): 3400, 3120 (NH), 1650  $\text{cm}^{-1}$  (NHCO). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.54$  ppm (d, 1H,  $J_1 = 8.8$  Hz), 6.73 (dd, 1H,  $J_1 = 8.8$  Hz,  $J_2 = 2.2$  Hz), 8.08 (d, 1H,  $J_2 = 2.2$  Hz), 8.84 (s, 1H, NH), 7.30–7.95 (m, 11H, 10 arom. Protonen und 1 NH). — MS:  $m/e = 386$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$  (386.9) Ber. C 58.99 H 3.91 N 7.24 S 8.30  
Gef. C 59.07 H 3.80 N 7.37 S 8.28

<sup>35</sup> G. Henseke und R. Jacobi, Liebigs Ann. Chem. **684**, 146 (1964).

Versuche zur Dehydrierung des vorstehend beschriebenen Diamids zum entsprechenden Diimin (Bleitetraacetat/ $\text{CHCl}_3$  bei Raumtemp. in Gegenwart von Pyridin) führten zu keinem einheitlichen Produkt.

**6,7-Dimethyl-3,3-diphenyl-1,4-bis(phenylsulfonyl)-3,4-dihydro-2(1H)-chinoxalinon (4a):** Zu der tiefroten Lösung von 302 mg (0.73 mmol) **1a** in 10 ml Benzol wurden 160 mg (0.83 mmol) Diphenylketen in 5 ml Benzol gegeben und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach hatte sich die Lösung fast völlig entfärbt. Die Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan lieferte 3 Fraktionen. Die beiden ersten Fraktionen waren stickstofffrei (Lassaigne) und wurden verworfen. Aus der dritten Fraktion wurden mit  $\text{CHCl}_3$ /Petroläther 400 mg (90%) farblose Prismen vom Schmp. 225°C erhalten.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.21$  ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.05 (m, 10H), 7.32 (m, 6H), 7.52 (m, 2H), 7.64 (m, 2H), 8.15 (m, 1H), 8.28 (m, 1H). — MS:  $m/e = 608$  ( $\text{M}^+$ ), 467 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ), 326 (467 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ), 298 (326 - CO).

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$  (608.7) Ber. C 67.08 H 4.64 N 4.60 S 10.54

Gef. C 67.56 H 4.36 N 4.71 S 10.30

**6-Chlor-3,3-diphenyl-1,4-bis(phenylsulfonyl)-3,4-dihydro-2(1H)-chinoxalinon (4b<sub>1</sub>), 7-Chlor-3,3-diphenyl-1,4-bis(phenylsulfonyl)-3,4-dihydro-2(1H)-chinoxalinon (4b<sub>2</sub>):** Die gelbe Lösung von 2.40 g (5.70 mmol) **1b** in 30 ml Benzol wurde mit 1.36 g (7.0 mmol) Diphenylketen in 10 ml Benzol versetzt, 4 h bei Raumtemp. gerührt und der Abdampfrückstand an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3$  chromatographiert. Es wurden 3.20 g (91%) des Isomerengemisches **4b<sub>1</sub>** + **4b<sub>2</sub>** kristallin isoliert. Das Kristallisat wurde zweimal mit je 10 ml Benzol bei Raumtemp. extrahiert, die Benzolphase abgedampft und der Rückstand aus  $\text{CHCl}_3$ /Petroläther, dann aus  $\text{CHCl}_3$ /Äther und zum Schluß aus Eisessig umkristallisiert. Man isolierte 1.11 g (32%) farblose Prismen vom Schmp. 160°C (**4b<sub>1</sub>**). Der in Benzol unlösliche Teil des Isomerengemisches lieferte aus  $\text{CHCl}_3$ /Petroläther 1.11 g (32%) farblose Prismen vom Schmp. 241°C (**4b<sub>2</sub>**). Die gesammelten Mutterlaugen ergaben 0.60 g (17%) des Isomerengemisches **4b<sub>1</sub>** + **4b<sub>2</sub>**. Gesamtausb. 2.82 g (81%).

**4b<sub>1</sub>:** NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.05$  ppm (s, 10H), 7.3 (m, 6H), 7.45 (s, 1H), 7.75 (m, 4H), 8.2 (m, 2H). — MS:  $m/e = 614$  ( $\text{M}^+$ ), 473 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ), 332 (473 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ), 304 (332 - CO), 255 (332 -  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{S}_2$  (615.1) Ber. C 62.48 H 3.77 N 4.55 S 10.43

Gef. C 62.34 H 4.06 N 4.48 S 10.42

**4b<sub>2</sub>:** NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2$  ppm (s, 10H), 7.5 (m, 6H), 7.7 (m, 1H), 7.85 (m, 4H), 8.45 (m, 2H). — MS:  $m/e = 614$  ( $\text{M}^+$ ), 473 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ), 332 (473 -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ), 304 (332 - CO), 255 (332 -  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{S}_2$  (615.1) Ber. C 62.48 H 3.77 N 4.55 S 10.43

Gef. C 62.36 H 4.33 N 4.59 S 10.02

**1,4-Dibenzoyl-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2(1H)-chinoxalinon (4c):** Eine Lösung von 660 mg (2.1 mmol) **1c** in 20 ml Benzol wurde mit 465 mg (2.4 mmol) Diphenylketen versetzt und 1 d bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Er erwies sich als *N,N'*-Dibenzoyl-*o*-phenylendiamin (Ausb. 133 mg [20%], Schmp. 300°C [Eisessig]). Durch Chromatographie der Mutterlaugen an Kieselgel mit Dichlormethan wurden 50 mg Benzophenon, 200 mg eines Polymerisations- oder Oxidationsproduktes des Diphenylketens<sup>36)</sup> (stickstofffrei [Lassaigne], farblose Blättchen vom Schmp. 195°C) und 64 mg (6%) **4c**, farblose Kristalle vom Schmp. 229°C (aus Benzol/Hexan), erhalten.

<sup>36)</sup> Über Oligomere des Diphenylketens s. Diphenylketeen en zijn Oligomeren, Dissertation H. Das, Rijksuniversiteit Leiden 1964.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.73 ppm (m, 4H), 7.30 (s, 10H), 7.40–7.95 (m, 10H). – MS:  $m/e$  = 508 (M<sup>+</sup>), 480 (M<sup>+</sup> – CO), 403 (M<sup>+</sup> – C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O), 298 (403 – C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O).

C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (508.6) Ber. C 80.61 H 4.38 N 5.54 Gef. C 80.34 H 4.89 N 5.44

Wird Diphenylketen in 30fachem Überschuß eingesetzt, so erhält man 812 mg (76%) **4c**.

*1,4-Dibenzoyl-6-chlor-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2(1H)-chinoxalinon (4d<sub>1</sub>)*, *1,4-Dibenzoyl-7-chlor-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2(1H)-chinoxalinon (4d<sub>2</sub>)*: Eine Lösung von 630 mg (1.8 mmol) **1d** und 410 mg (2.1 mmol) Diphenylketen in 20 ml Benzol wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Die Hauptfraktion enthielt 3 Substanzen. Rechromatographie an Kieselgel mit Benzol lieferte zunächst 100 mg farblose Nadeln vom Schmp. 193°C, die sich nach dem IR-Spektrum mit authent. 7-Benzoylamino-5-chlor-2-phenyl-3,1-benzoxazol (Schmp.<sup>19</sup>: 202°C korr.) als identisch erwiesen. Anschließend wurde mit Methanol/Dichlormethan (1:1) eluiert und das erhaltene Isomerenmisch **4d<sub>1</sub>** + **4d<sub>2</sub>** durch PSC (PSC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F 254 der Fa. Merck) mit Dibutyläther/Essigester/Eisessig (10:10:1) getrennt.

Obere Fraktion: **4d<sub>2</sub>**: 29 mg (3%) farblose Kristalle vom Schmp. 285°C (Dichlormethan/Äther).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.58 ppm (m, 3H), 7.3–7.7 (m, 20H). – MS:  $m/e$  = 542 (M<sup>+</sup>), 507 (M<sup>+</sup> – Cl), 437 (M<sup>+</sup> – C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O), 332 (437 – C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O).

C<sub>34</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (543.0) Ber. Cl 6.53 Gef. Cl 6.87

Untere Fraktion: **4d<sub>1</sub>**: 24 mg (2.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 280°C (Dichlormethan/Äther).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.60 ppm (m, 3H), 7.25–7.70 (m, 20H). – MS:  $m/e$  = 542 (M<sup>+</sup>), 507 (M<sup>+</sup> – Cl), 437 (M<sup>+</sup> – C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O), 332 (437 – C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O).

C<sub>34</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (543.0) Ber. C 75.20 H 4.27 Gef. C 75.14 H 4.46

Verwendet man einen 30fachen Überschuß an Diphenylketen, so färbt sich die Lösung kurzzeitig tiefdunkel. Aus dem Reaktionsgemisch konnten nach eintägigem Stehenlassen unter Argon 792 mg (81%) des Isomerenmisch **4d<sub>1</sub>** + **4d<sub>2</sub>** isoliert werden.

*1,4-Dibenzoyl-6,7-dimethyl-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2(1H)-chinoxalinon (4e)*: 440 mg (1.28 mmol) **1e** und 300 mg (1.55 mmol) Diphenylketen wurden in 15 ml Benzol **1d** bei Raumtemp. gerührt. Die chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel/CHCl<sub>3</sub>) lieferte 55 mg (8%) **4e** in farblosen Blättchen vom Schmp. 179°C (Eisessig/Wasser).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.87 ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.43 (q, 1H,  $J$  = 0.5 Hz), 6.53 (q, 1H,  $J$  = 0.5 Hz), 7.30 (s, 10H), 7.4–8.0 (m, 10H). – MS:  $m/e$  = 536 (M<sup>+</sup>), 508 (M<sup>+</sup> – CO), 493 (508 – CH<sub>3</sub>), 431 (M<sup>+</sup> – C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O), 326 (M<sup>+</sup> – 2 C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O), 249 (326 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (536.6) Ber. C 80.58 H 5.26 Gef. C 80.74 H 5.37

Weitere Elution der Kieselgelsäule mit Methanol lieferte 100 mg eines Polymerisations- oder Oxidationsproduktes des Diphenylketens (farblose Kristalle vom Schmp. 198°C [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther]; IR[KBr]: 1735 cm<sup>-1</sup>. – NMR [CDCl<sub>3</sub>]:  $\delta$  = 7.2–8.0 ppm; Elementaranalyse: Gef. C 78.75 H 4.90 N negativ).

*6,7-Dimethyl-3,3-bis(p-nitrophenyl)-1,4-bis(phenylsulfonyl)-3,4-dihydro-2(1H)-chinoxalinon (10)*: 350 mg (1.12 mmol) (*p*-Nitrobenzoyl)(*p*-Nitrophenyl)diazomethan wurden in 100 ml Toluol unter starkem Rühren und Durchleiten von trockenem Reinststickstoff 1 h unter Rückfluß erhitzt, zu der erkalteten Lösung 350 mg (0.85 mmol) **1a** gegeben, 8 h bei Raumtemp. unter Stickstoff gerührt und durch Chromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> das

gelbe Reaktionsprodukt isoliert. Nach der Reinigung mit Aktivkohle in Äthanol wurden aus dem gleichen Lösungsmittel 450 mg (76%) **10**, schwach gelbstichige Kristalle vom Schmp. 160°C, erhalten.

IR (KBr): 1720 (CO), 1520, 1350  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). — UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 265 nm (4.42). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.27 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.3–7.5 (m, 10H), 7.70 (m, 4H), 7.90 (s, 2H), 8.20 (m, 4H). — MS:  $m/e$  = 698 ( $\text{M}^+$ ), 637 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{NO}_2$ ) 557 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ ).

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_9\text{S}_2$  (698.7) Ber. C 58.44 H 3.75 N 8.02 S 9.18

Gef. C 58.74 H 3.74 N 7.59 S 9.07

6-Chlor-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2(1H)-chinoxalinon (**5**): 500 mg (0.81 mmol) **4b**<sub>1</sub> wurden in 5 ml konz. Schwefelsäure 5 min auf dem Dampfbad erwärmt, danach die hellrote Lösung auf 15 g Eis gegossen, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Chromatographie an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_2$  gereinigt. Man erhielt aus  $\text{CHCl}_3$  200 mg (75%) farblose Nadeln vom Schmp. 273°C. Zur Analyse wurde noch einmal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert.

IR (KBr): 3350, 3290 (NH), 1675  $\text{cm}^{-1}$  (Sechsringlactam). — UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 313 (3.75), 228 nm (4.57). — NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 6.64 ppm (m, 2H), 6.95 (m, 1H), 7.31 (s, 10H), 7.48 (s, 1H, NH), 10.50 (s, 1H, NH). — MS:  $m/e$  = 334 ( $\text{M}^+$ ), 306 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 257 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ), 229 (306 -  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 194 (229 - Cl).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O} + 1/4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (334.8) Ber. C 68.31 H 4.39 Cl 14.28 N 7.94

Gef. C 68.30 H 4.42 Cl 14.08 N 7.68

In analoger Weise wurden 11 mg **4d**<sub>1</sub> mit 0.3 ml konz. Schwefelsäure hydrolysiert. Durch PSC (PSC-Fertigplatten, Kieselgel 60 F 254 der Fa. Merck, System Dibutyläther/Essigester/Eisessig (10:10:1)) konnten 3 mg **5** vom Schmp. 265°C erhalten werden, die nach dem IR-Spektrum mit dem aus **4b**<sub>1</sub> gewonnenen Produkt (s. vorstehend) identisch waren.

7-Chlor-3,3-diphenyl-3,4-dihydro-2(1H)-chinoxalinon (**6**): 514 mg (0.84 mmol) **4b**<sub>2</sub> wurden, wie für **4b**<sub>1</sub> beschrieben, hydrolysiert. Die Chromatographie an Kieselgel führte zu 2 Verbindungen.

1. Fraktion (durch Elution mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 110 mg (39%) farblose Nadeln von **6**, Schmp. 225–228°C (aus  $\text{CHCl}_3$ ).

IR (KBr): 3350, 3280 (NH), 1685  $\text{cm}^{-1}$  (NHCO). — UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 317 (3.68), 228 nm (4.63). — NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 6.72 ppm (d, 1H,  $J = 2$  Hz), 6.83 (d, 1H,  $J = 2$  Hz), 6.88 (s, 1H), 7.30 (s, 10H), 7.43 (s, 1H, NH), 10.50 (s, 1H, NH). — MS:  $m/e$  = 334 ( $\text{M}^+$ ), 306 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 299 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ), 257 ( $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ), 229 (306 -  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 194 (229 - Cl).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}$  (334.8) Ber. C 71.75 H 4.52 N 8.36 Gef. C 71.16 H 4.51 N 7.82

2. Fraktion (durch Elution mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1)): Nach weiterer Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Acetonitril (1:1) wurden 40 mg (13.5%) schwach bräunliche Kristalle vom Schmp. 239°C (aus Äther bei -70°C) erhalten.

IR (KBr): 3000–2500 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ), 3460, 3380, 3180  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$  und NH). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.80 ppm (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.48 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz), 6.75 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz), 7.25 (s, 11H), 7.40 (s, 1H, NH), 10.00 (s, 1H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ). — MS:  $m/e$  = 352 ( $\text{M}^+$ ) fehlt, 334 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ). Aufgrund dieser Daten nehmen wir an, daß die (2-Amino-4-chloranilino)diphenyllessigsäure vorliegt.

Die analog ausgeführte Hydrolyse von 6 mg **4d**<sub>2</sub> in 0.3 ml konz. Schwefelsäure führte nach der schichtchromatographischen Aufarbeitung (Dibutyläther/Essigester/Eisessig (10:10:1)) zu 1.5 mg farblosen Kristallen vom Schmp. 225°C (aus Äther), die nach dem IR-Spektrum mit **6** identisch waren.

*Chlordiphenylessigsäure-(4-chlor-2-nitroanilid)* (8): Eine Lösung von 3.90 g (22.6 mmol) 4-Chlor-2-nitroanilin in 20 ml Pyridin wurde unter Rühren und Eiskühlung mit 6.0 g (22.6 mmol) Diphenylacetylchlorid versetzt, 14 h bei Raumtemp. gerührt und danach zu 50 ml 5 N HCl gegeben. Der abgeschiedene plastische Niederschlag wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gereinigt. Es wurden 1.5 g (14%) gelbe Kristalle vom Schmp. 202°C (aus Petroläther) erhalten.

IR (KBr): 3290 (NH), 1693 cm<sup>-1</sup> (NHCO). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.3–7.7 ppm (m, 11 H), 8.16 (d, 1 H, *J* = 3 Hz), 8.55 (d, 1 H, *J* = 9 Hz), 11.30 (s, 1 H, NH). — MS: *m/e* = 400 (M<sup>+</sup>).

Die Substanz war nicht ganz rein zu erhalten (Zersetzung bei der Chromatographie). Aus diesem Grunde wurde auf die Anfertigung einer Elementaranalyse verzichtet.

*(4-Chlor-2-nitroanilino)diphenylessigsäure* (9): Ein fein zerriebenes Gemisch von 6.00 g (35.7 mmol) 4-Chlor-2-nitroanilin und 9.00 g (36.5 mmol) Chlordiphenylessigsäure wurde unter Überleiten von Luft zunächst 30 min auf 160°C und danach noch 90 min auf 100°C erwärmt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde mit 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgeschlämmt, nach 14 h abgesaugt und der gelbe Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 12.5 g (92%) gelbe Prismen vom Schmp. 201–202°C.

IR (KBr): 3320 (NH), 3000–2500, 1700 (CO<sub>2</sub>H), 1560, 1345 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). — UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> (log ε) = 425 (3.73), 237 nm (4.30). — NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 6.37 ppm (d, 1 H, *J* = 9 Hz), 7.23 (dd, 1 H, *J*<sub>1</sub> = 9 Hz, *J*<sub>2</sub> = 2.7 Hz), 7.5 (m, 10H), 8.13 (d, 1 H, *J* = 2.7 Hz), 11.30 (s, 1 H) (das Proton der Carboxylgruppe konnte nicht aufgefunden werden. Aus diesem Grunde wurde der Methylester dargestellt, s. nachfolgenden Versuch). — MS: *m/e* = 382 (M<sup>+</sup>), 338 (M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (382.8) Ber. C 62.75 H 3.95 Cl 9.26 N 7.32

Gef. C 62.52 H 3.96 Cl 8.95 N 7.50

*(4-Chlor-2-nitroanilino)diphenylessigsäure-methylester*: Aus der Carbonsäure 9 wurde mit äther. Diazomethanlösung in Methanol/Wasser der Methylester in 82proz. Ausbeute in gelben Kristallen vom Schmp. 160°C (Methanol/Chloroform) erhalten.

IR (KBr): 3310 (NH), 1732 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1560, 1350 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.76 ppm (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.30 (d, 1 H, *J* = 9 Hz), 7.00 (dd, 1 H, *J*<sub>1</sub> = 9 Hz, *J*<sub>2</sub> = 2.8 Hz), 7.50 (m, 10H), 8.20 (d, 1 H, *J* = 2.8 Hz), 11.15 (s, 1 H, NH).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (396.8) Ber. C 63.56 H 4.32 N 7.03 Gef. C 63.26 H 4.20 N 6.85

*Reduktion der Carbonsäure 9*: 498 mg (1.3 mmol) 9 wurden in 20 ml Wasser und 5 ml Äthanol mit 1.5 g Zinn(II)-chlorid 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der Abdampfrückstand wurde zweimal mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert. Es wurden aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petroläther 150 mg (34%) farblose Kristalle vom Schmp. 225–228°C erhalten, die nach dem IR-Spektrum mit 6 identisch waren.

*Dehydrierungsreaktionen mit N,N'-Dibenzoyl-o-benzochinon-diimin (1c)*: 1c wurde in benzolischer Lösung mit den in Tab. 2 angegebenen Verbindungen versetzt, bei Raumtemp. gerührt, nach Ablauf der Reaktionszeit das ausgefallene Diamid abgesaugt und nach dem Trocknen ausgewogen. Ergebnisse s. Tab. 2.

#### Konkurrenzexperimente

A.) 70.0 mg (0.166 mmol) 1b und 58.0 mg (0.166 mmol) 1d wurden in 7 ml absol. Benzol mit 32.2 mg (0.166 mmol) Diphenylketen versetzt, 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschlie-

Bend schichtchromatographisch (Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) aufgearbeitet. Es wurden 80 mg (78%) des Regioisomergemisches **4b**<sub>1</sub> + **4b**<sub>2</sub> isoliert. Die Cycloaddukte **4d**<sub>1</sub> und **4d**<sub>2</sub> konnten nicht nachgewiesen werden.

B.) Der vorstehend beschriebene Versuch wurde wiederholt und nach 1 h durch Chromatographie an Kieselgel (Woelm, 0.032–0.063) mit Dichlormethan das nicht umgesetzte Diimin **1d** zurückgewonnen. Ausb. 51.5 mg (89%) Abdampfückstand, der nach dem Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) einheitlich war ( $R_F^{1d} = 0.61$ ). Nimmt man an, daß **4d**<sub>1</sub> + **4d**<sub>2</sub> in weniger als 5% entstanden ist, so erhält man nach Gl. (1)

$$\frac{k_2^{1b}}{k_2^{1d}} > 46$$

C.) 69 mg (0.166 mmol) **1a** und 70 mg (0.166 mmol) **1b** wurden in 12 ml absol. Benzol mit 32.2 mg (0.166 mmol) Diphenylketen versetzt und nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. durch Chromatographie an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgearbeitet. Dabei wurden 10 mg (9.9%) **4a** und 64 mg (62%) des Isomergemisches **4b**<sub>1</sub> + **4b**<sub>2</sub> isoliert. Daraus erhält man für

$$\frac{k_2^{1b}}{k_2^{1a}} = 13.5$$

D.) Gehaltsbestimmung der Bis(*p*-nitrophenyl)keten-Lösung: 1.30 g (4.17 mmol) (*p*-Nitrobenzoyl)(*p*-nitrophenyl)diazomethan wurden in 130 ml Toluol, wie oben beschrieben, zersetzt. 40.0 ml der erhaltenen Lösung wurden dann unter Reinststickstoff mit 400 mg (0.965 mmol) **1a** 2 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Danach hatte sich die anfangs rote Lösung gelb gefärbt. Eine weitere Zugabe von 40 mg **1a** führte zu einer bleibenden Rotfärbung. Daraus berechnet sich der Gehalt der Lösung an Bis(*p*-nitrophenyl)keten zu ca. 80% (> 75%, < 83%).

100 mg (0.242 mmol) **1a** wurden in absol. Toluol mit wechselnden Mengen (s. Tab. 4) Diphenyl- und Bis(*p*-nitrophenyl)keten versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt; dünn-schichtchromatographisch waren nur **4a** und **10** nachweisbar. Durch Chromatographie an Kieselgel mit CHCl<sub>3</sub> wurden **4a** und **10** gemeinsam isoliert und das Gemisch NMR-spektroskopisch analysiert. Dazu eignen sich die Methylprotonen von **4a** und **10**, die zwischen  $\delta = 2.21$  und 2.35 ppm liegen, und das scharfe Signal bei  $\delta = 7.05$  ppm, welches den Protonen des Diphenylketenteils in **4a** zuzuordnen ist. Es gilt:

$$\frac{4a}{10} = \frac{0.6y}{x - 0.6y}$$

*x*: Integration über die Methylprotonen  
*y*: Integration über das 7.05 ppm-Signal

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zweier Versuche wiedergegeben.

Tab. 4. Ergebnisse der Konkurrenzexperimente

<b>1a</b> (mmol)	A *) (mmol)	B *) (mmol)	<i>x</i> (cm)	<i>y</i> (cm)	<b>4a/10</b>
0.242	0.31	0.75	3.6	2.5	0.714
0.242	0.68	0.75	2.4	2.3	1.353

\*) A: Diphenylketen; B: Bis(*p*-nitrophenyl)keten.

Unter der Voraussetzung, daß die Gesamtausbeute 100% (0.242 mmol) beträgt, erhält man mit

$$\bar{t} = \frac{k_2^{(A)}}{k_2^{(B)}} = \frac{\log[A_0] - \log([A_0] - [4a])}{\log[B_0] - \log([B_0] - [10])}$$

$\bar{t}_1 = 1.883$  und  $\bar{t}_2 = 1.553$ , d. h.  $\bar{t} = 1.72$ .

### Kinetische Messungen

Im Bereich von  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$  bis  $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$  ist für **1a** in Benzol bei  $21^\circ\text{C}$  das Lambert-Beersche Gesetz streng erfüllt (10 Meßwerte,  $r = 1.0000$ ). Die spektroskopischen Messungen müssen in einem abgedunkelten Raum durchgeführt werden; bei Belichtung werden die Diiminlösungen entfärbt.

Für die kinetischen Messungen betrug die Anfangskonzentration für **1a** ca.  $2-3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$ , für das Diphenylketen ca.  $4-6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$ .

Die zeitliche Konzentrationsabnahme an **1a** wurde UV-spektroskopisch bei  $470 \text{ nm}$  verfolgt. Da das Diphenylketen bei  $470 \text{ nm}$  noch eine schwache Restabsorption zeigt, wurde von allen Meßwerten ein der Diphenylketen-Konzentration entsprechender Betrag abgezogen. Die nachfolgende Tab. 5 enthält die gemessenen Werte (in Benzol).

Tab. 5. RG-Konstanten in Abhängigkeit von der Temperatur

Temp. (K)	$k \cdot 10^2 \text{ (Liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	Zahl der Meßwerte
294	$4.2 \pm 0.2$	4
298	$4.95 \pm 0.3$	2
303	$7.2 \pm 0.3$	2
308	$8.8 \pm 0.4$	2
313	$11.6 \pm 0.5$	4

Daraus erhält man  $\Delta H^* = 9.3 \pm 0.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta S^* = -33.2 \pm 2.2 \text{ Clausius}$ .

In der gleichen Weise wurden die RG-Konstanten in den anderen angegebenen Lösungsmitteln bestimmt.

[107/74]