

## DIE UMSETZUNG VON DIAZOVERBINDUNGEN MIT AZOVERBINDUNGEN—VI<sup>1</sup>

### DIE UMSETZUNG DER SILBER-VERBINDUNGEN VON MONOACYL-HYDRAZONEN MIT ACYLCHLORIDEN ZU 1,3,4-OXADIAZOLINEN BZW. DIACYL-HYDRAZONEN

E. FAHR, K. DÖPPERT<sup>2</sup> und K. KÖNIGSDORFER<sup>2</sup>  
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 1 August 1966; accepted for publication 22 August 1966)

**Zusammenfassung**—Bei der Umsetzung der Silber-Verbindungen von Monoacyl-hydrazonen mit Acylchloriden entstehen nicht, wie von Stollé<sup>4</sup> angenommen wurde, ausschliesslich 1,3,4-Oxadiazoline, sondern auch Diacyl-hydrazone. Wir erhielten so bei der Umsetzung der Ag-Verbindung von Fluorennon-monoacetyl-hydrazon mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid die entsprechenden Oxadiazoline, dagegen aus der Ag-Verbindung des Fluorennon-monobenzoyl-hydrazons und Acetylchlorid das Fluorennon-acetyl-benzoyl-hydrazon, dessen Struktur durch unabhängige Synthese gesichert wurde. Die Reaktion verläuft vermutlich über die intermediäre Bildung von Azomethin-iminen, die sich dann zu Oxadiazolinen bzw. Hydrazonen isomerisieren. Die Umsetzung der Alkali-Salze der Monoacyl-hydrazone führt dagegen nur zu den Diacyl-hydrazonen.

**Abstract**—It is shown, that the reaction of Ag-compounds of monoacyl hydrazones with acyl chlorides does not lead to the exclusive formation of 1,3,4-oxadiazolines as assumed by Stollé,<sup>4</sup> but also yields diacyl hydrazones. Thus in the reaction of Ag-fluorennon-monoacetyl-hydrazone with acetyl or benzoyl chloride we obtained the corresponding oxadiazolines whereas Ag-fluorennon-monobenzoyl-hydrazone with acetyl chloride gave fluorennon-acetyl-benzoyl-hydrazone, the structure of which was proved by independent synthesis. It is assumed, that in this reaction azomethin-imines are formed as intermediates, which isomerized to oxadiazolines or hydrazones, respectively. Reaction of the alkali salts of monoacyl hydrazones leads only to diacyl hydrazones.

IM RAHMEN unserer Untersuchungen über die Oxadiazolin/Acylhydrazon-Isomerie<sup>3</sup> der bei der Umsetzung von Diazoverbindungen mit  $\alpha, \alpha'$ -Dicarbonyl-azo-Verbindungen entstehenden 1,3,4-Oxadiazoline I haben wir auch versucht, ungleich substituierte Oxadiazoline des Typs I ( $R_2 \neq R_3$ ) in die Hand zu bekommen. Die Umsetzung von Diazoverbindungen mit  $\alpha, \alpha'$ -Dicarbonyl-azo-Verbindungen der Struktur



erwies sich hierzu als wenig geeignet, da sich die dabei entstehenden beiden Isomeren nur unzulänglich voneinander trennen lassen. Wir haben deshalb versucht, ein Verfahren heranzuziehen, das zuerst von Stollé und Münch<sup>4</sup> beschrieben worden ist.

<sup>1</sup> V. Mitteilung: E. Fahr und K. Königsdorfer, *Tetrahedron Letters* 1873 (1966).

<sup>2</sup> Teil der Dissertation, Universität Würzburg (1965).

<sup>3</sup> E. Fahr, K. Döppert und F. Scheckenbach, *Liebigs Ann.* 696, 136 (1966).

<sup>4</sup> E. Fahr, K. Königsdorfer und F. Scheckenbach, *Liebigs Ann.* 690, 138 (1965);

<sup>5</sup> E. Fahr, K. Döppert und F. Scheckenbach, *Angew. Chem.* 75, 670 (1963);

<sup>6</sup> S. dazu die Zusammenfassung von E. Fahr und H. Lind, *Ibid.*, 78, 376 (1966).

<sup>7</sup> R. Stollé, *J. Prakt. Chem.* 68, 417 (1903); R. Stollé und E. Münch, *Ibid.* 70, 393 (1904).

Von den Autoren wurde die Umsetzung der Ag-Verbindung von Monoacyl-hydrazonen des Typs  $\text{Ph}-\text{CH}-\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}$  und  $\text{Ph}_2\text{C}-\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}$  mit Acylchloriden untersucht. Da sie z.B. bei der Umsetzung der Ag-Verbindung von  $\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{Me}$  mit Benzoylchlorid und der Ag-Verbindung von  $\text{Ph}-\text{CH}-\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{Ph}$  mit Acetylchlorid, die zum gleichen Diacyl-hydrazon führen sollte, zwei verschiedene Reaktionsprodukte erhielten, nahmen sie an, dass bei der Reaktion die isomeren 1,3,4-Oxadiazoline Id und Ie gebildet werden und postulierten deshalb, dass die Umsetzung der Ag-Verbindung von Monoacyl-hydrazonen mit Acylchloriden zu 1,3,4-Oxadiazolen führt.

Als weiteren Beweis für das Entstehen von Oxadiazolinen geben die Autoren an, dass die von ihnen erhaltenen Reaktionsprodukte bei der Hydrolyse sym. Diacyl-hydrazin-Verbindungen  $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}$  und nicht, wie von den Diacyl-hydrazonen zu erwarten wäre, asym. Diacyl-hydrazine  $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CO}-\text{R})_2$  liefern. Wir konnten jedoch an einer grösseren Anzahl von in ihrer Struktur gesicherten Diacyl-hydrazonen zeigen, dass diese ebenfalls bei der Hydrolyse sym. Diacyl-hydrazine bilden. Vermutlich wird das primär entstehende asym. Diacyl-hydrazin  $\text{NH}_2-\text{N}(\text{CO}-\text{R})_2$  unter den Reaktionsbedingungen der Hydrolyse zum sym. Diacyl-hydrazin  $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}$  umgelagert.<sup>3</sup>

Da der Strukturbeweis durch die Hydrolyse zu sym. Diacylhydrazinen also nicht stichhaltig ist und die Autoren nicht in Betracht gezogen haben, dass möglicherweise in Abhängigkeit von der Natur des Acylrestes am Hydrazon Oxadiazolin oder Diacyl-hydrazon entstehen können, haben wir überprüft, ob bei der Umsetzung der Ag-Verbindungen von Fluorennon-monoacetyl-hydrazon IIIa mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid und von Fluorennonmonobenzoyl-hydrazon IIIb mit Acetylchlorid die nach Stollé zu erwartenden 1,3,4-Oxadiazoline oder aber Diacyl-hydrazone gebildet werden.

Wir erhielten bei der Umsetzung der Ag-Verbindung des Fluorennon-monoacetyl-hydravons IIIa mit Acetylchlorid eine Verbindung vom Schmp. 147°, die mit dem durch Umsetzen von Diazofluoren mit Azodiäcetyl darstellbaren Oxadiazolin Ic<sup>3</sup> identisch ist. In diesem Fall entsteht also das Oxadiazolin-Derivat.

Die Ag-Verbindung des Fluorennon-monobenzoyl-hydravons IIIb liefert mit Acetylchlorid eine farblose Substanz der erwarteten Zusammensetzung  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ , Schmp. 185°. Sie lässt sich thermisch weder in der Schmelze noch in Lösung isomerisieren. Beim Schmelzen verfärbt sich die Substanz gelbgrün. Das Spektrum der "eingefrorenen" Schmelze (KBr-Methode) unterscheidet sich jedoch nicht von der ungeschmolzenen Substanz. Auch die Untersuchung der IR-Spektren in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (Benzol,  $\text{CCl}_4$ , Methylenechlorid und Acetonitril) und der Temperatur (+20 bis +50°) zeigte keine Veränderungen. Durch Umsetzen der Ag-Verbindung des Fluorennon-monoacetyl-hydravons IIIa mit Benzoylchlorid erhielten wir ein Produkt vom Schmp. 125°, das sich in der Schmelze zur Verbindung vom Schmp. 185° isomerisieren lässt. Die Substanz schmilzt bei 125° sehr scharf, beginnt jedoch bei ca. 130° wieder fest zu werden und schmilzt dann erst bei 185° erneut. Nach Stollé müsste beiden Substanzen die Oxadiazolin-Struktur Ib bzw. Ia zukommen.

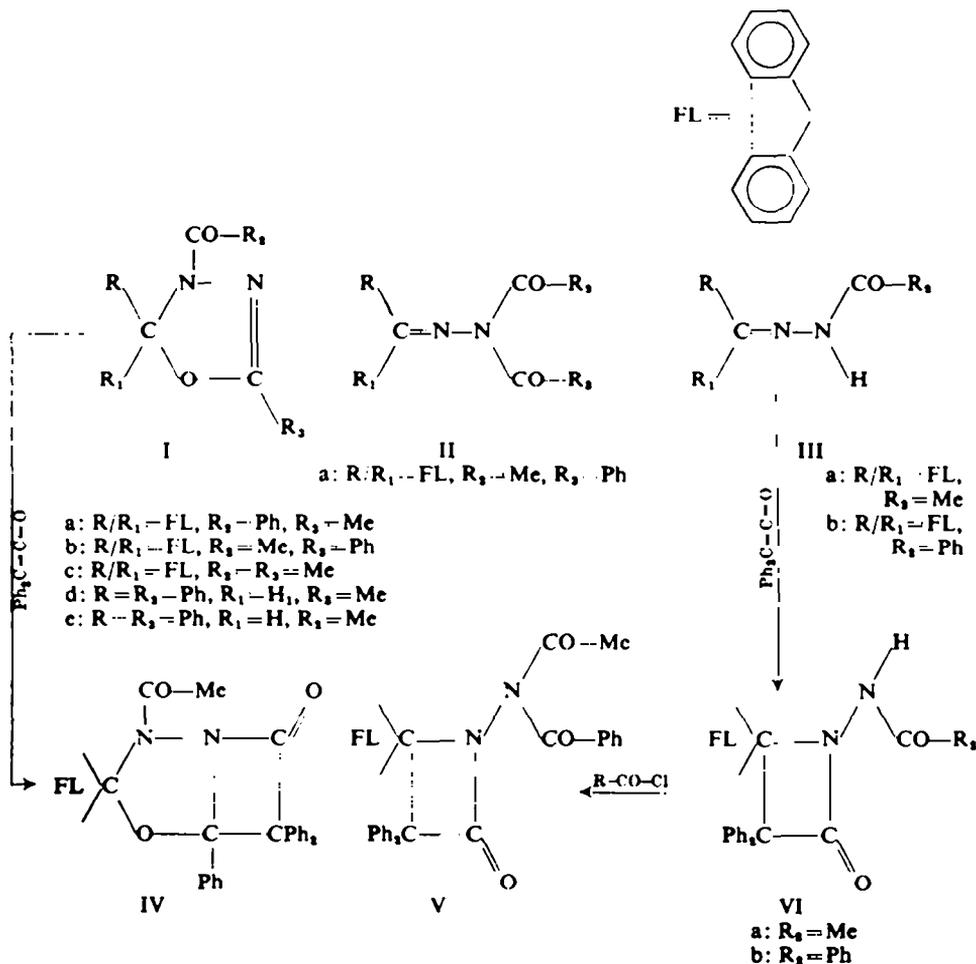
Um die Struktur der beiden Verbindungen abzusichern, wurden sie mit Diphenylketen<sup>3d</sup> umgesetzt. Wir erhielten nur bei der Reaktion der stabilen Verbindung vom Schmp. 185° sowohl bei Raumtemperatur als auch in siedendem Xylol eine farblose

<sup>3</sup> Von uns ausgeführte Versuche, das asym. Dibenzoyl-hydrazin  $\text{NH}_2-\text{N}(\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$  darzustellen, verliefen negativ. Wir erhielten in allen Fällen das sym. Dibenzoyl-hydrazin. Der von O. Diels und E. Borgwardt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 53, 150 (1920), beschriebene asym. Hydrazin-dicarbon-säureester lagert sich sehr leicht in das sym. Isomere um.

Verbindung vom Schmp. 249–250° und der Summenformel  $C_{20}H_{22}N_2O_3$ , die in KBr die spezifische Azetidinon-C=O-Bande bei  $1770\text{ cm}^{-1}$  zeigt.

Die instabile Verbindung vom Schmp. 125° reagiert bei Raumtemperatur mit Diphenylketen nicht. Beim Erwärmen der Lösung entsteht ausschließlich das bereits erwähnte Azetidinon vom Schmp. 249–250°.

Da die chemischen Eigenschaften und das IR-Spektrum des Azetidinons vom Schmp. 249–250° sowohl mit der Struktur IV wie auch V in Einklang stehen, haben wir versucht, eine Unterscheidung durch gezielte Synthese einer Substanz der Struktur V zu treffen.



Dazu wurde Fluorenon-monoacetyl-hydraxon IIIa mit Diphenylketen in Xylol umgesetzt. Wir erhielten eine farblose Substanz der Summenformel  $C_{20}H_{22}N_2O_3$ , Schmp. 221–222°. Das IR-Spektrum (KBr-Methode) zeigt eine NH-Bande bei  $3205\text{ cm}^{-1}$  und die Azetidinon-C=O-Bande bei  $1773\text{ cm}^{-1}$ . Damit ist bewiesen, dass die Addition des Diphenylketens an die C=N-Bindung und nicht an die NH-Gruppierung von IIIa erfolgt. Dem Produkt von Schmp. 221–222° kommt also die Azetidinon-Struktur VIa zu.

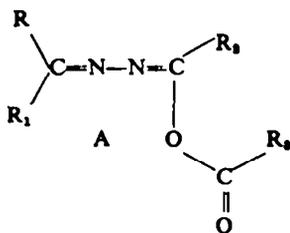
Mit Natriumhydrid geht VIa in das Na-Salz über, das bei Zugabe von Benzoylchlorid schon bei Raumtemperatur das Azetidinon vom Schmp. 249–250° liefert. In Analogie zu dieser Reaktionsfolge erhielten wir bei der Umsetzung des Na-Salzes des Azetidinons VIb (dargestellt aus dem Fluorennon-monobenzoyl-hydrason IIIb und Diphenylketen) mit Acetylchlorid das gleiche Azetidinon vom Schmp. 249–250°. Damit ist die Struktur V für das Azetidinon von Schmp. 249–250° und die Hydrason-Struktur IIa für das bei der Umsetzung der Ag-Verbindung von IIIb mit Acetylchlorid entstehende stabile Produkt vom Schmp. 185° bewiesen.

Der aus der Ag-Verbindung des Monoacetyl-hydrasons IIIa mit Benzoylchlorid entstehenden, zum Hydrason IIa isomerisierbaren Ssubstanz vom Schmp. 125° kommt damit die Oxadiazolin-Struktur Ia zu.

Das Fluorennon-acetyl-benzoyl-hydrason IIa konnte von uns auch durch Umsetzen von IIIa mit Benzoylchlorid bzw. von IIIb mit Acetylchlorid in Pyridin sowie durch Überführen von IIIa bzw. IIIb in das Alkali-Salz und dessen Umsetzung mit Benzoylchlorid bzw. Acetylchlorid erhalten werden.

Grundsätzlich muss bei der Diskussion der Struktur der bei der Umsetzung der Ag-Verbindungen mit Acylchloriden auch die Möglichkeit der O-Acylierung zu Substanzen der Struktur (A) in Betracht gezogen werden, für die im IR-Spektrum zwei C=N- und eine C=O-Valenzschwingungsbande zu erwarten wären. Obwohl kein IR-spektroskopisches Material über die Lage der Banden in Substanzen der Struktur (A) vorliegt, ist doch anzunehmen, dass die C=O-Bande in der einem Anhydrid

entsprechenden Gruppierung  $R_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{N}}{\parallel}{\text{C}}-R_3$  relativ kurzweilig liegen müßte (Frequenz der



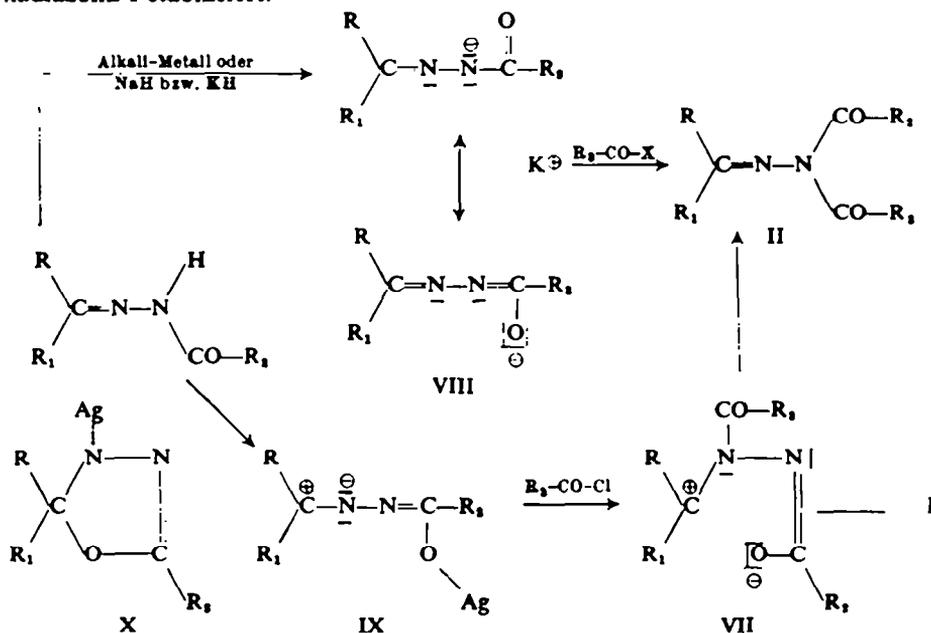
C=O-Bande auch in aromatischen Anhydriden  $>1727\text{ cm}^{-1}$ ). Gefunden wurden von uns für die Umsetzungsprodukte der Ag-Verbindungen mit Acylchloriden im C=O- und C=N-Schwingungsbereich Frequenzen  $<1727\text{ cm}^{-1}$ , die zudem noch mit den Frequenzen in ihrer Struktur gesicherter Oxadiazoline bzw. Diacyl-hydrasone übereinstimmen,<sup>6</sup> so dass Strukturmöglichkeit (A) ausgeschlossen werden kann.

Die Isomerisierung des Oxadiazolins Ia zum Hydrason IIa setzt die Ringöffnung und damit wahrscheinlich das intermediäre Auftreten der Azomethin-imin-Form VII voraus. Wir haben deshalb versucht, durch Zugabe von Diphenylketen, das mit Azomethin-iminen gut reagiert,<sup>6</sup> zu einer auf 100° aufgeheizten Lösung von Ia in Xylol das Azomethin-imin VII abzufangen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte jedoch ausschliesslich das aus dem Hydrason IIa und Diphenylketen entstehende Azetidinon V.

<sup>6</sup> Vgl. dazu R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur und H. Leitemann, *Angew. Chem.* 72, 416 (1960) sowie Lit. 3a und 3c.

Der Mechanismus der Umsetzung der Ag-Verbindungen und Alkali-Salze von Monoacyl-hydrazonen mit Acylhalogeniden. Während die Umsetzung der Alkali-Salze von Monoacyl-hydrazonen mit Acylhalogeniden ausschliesslich zu Diacyl-hydrazonen II führt,<sup>7</sup> liefern die Ag-Verbindungen der Monoacyl-hydrzone—wie oben beschrieben wurde—mit Acylhalogeniden in Abhängigkeit von der Natur der Reaktionspartner Oxadiazoline oder Diacylhydrazone. Das Stollé-sche Verfahren führt nicht absolut sicher zu Derivaten des 1,3,4-Oxadiazolin-Systems.

Um den auffälligen Unterschied im Verhalten von Ag-Verbindung und Alkali-Salz der Monoacyl-hydrzone zu studieren, haben wir das IR-Spektrum des Kalium-Salzes und der Ag-Verbindung des Fluorenon-monobenzoyl-hydrzons IIIb in KBr bzw. Nujol vermessen.<sup>8</sup> Das K-Salz zeigt eine ausgeprägte Bande bei  $1684\text{ cm}^{-1}$ , während die Ag-Verbindung bis  $1620\text{ cm}^{-1}$  ohne Absorption ist.<sup>9</sup> Das IR-Spektrum spricht also dafür, dass dem K-Salz die bisher angenommene Struktur VIII zukommt. Das Fehlen der C=O-Bande im IR-Spektrum der Ag-Verbindung lässt vermuten, dass diese in der Lactim-Struktur IX<sup>10</sup> vorliegt, da für die gleichfalls diskutierbare Oxadiazolin-Struktur X<sup>10</sup> die charakteristische Ring-N=C—O-Bande<sup>3a,b</sup> bei ca.  $1667\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten wäre. Wir nehmen deshalb an, dass die Umsetzung der Ag-Verbindung primär zum Azomethin-imin VII führt, das sich jetzt in Abhängigkeit von der Natur der Reste R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> entweder zum Diacyl-hydrzon II oder Oxadiazolin I stabilisiert.



<sup>7a</sup> E. Fahr, *Liebigs Ann.* 638, 1 (1960); u.zw. S.19.

<sup>8</sup> E. Fahr und F. Scheckenbach, *Ibid.* 655, 86 (1962).

<sup>9</sup> Die IR-spektroskopische Untersuchung von 1,3,4-Oxadiazolinen und Diacyl-hydrazonen wird an anderer Stelle beschrieben.

<sup>10</sup> N. E. Alexandrou, *Tetrahedron* 22, 1309 (1966), der die Di-Silber-Verbindung eines Di-arylhya-zons IR-spektroskopisch untersuchte, fand für diese im C=O- und C=N-Schwingungs-Bereich nur eine schwache Bande bei  $1675\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>11</sup> Eine zuverlässige Aussage über die Natur der Bindung zwischen dem Ag-Atom und dem Rest-molekül ist z.Z. nicht möglich.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Fluorenon-monoacetyl-hydrason IIIa*

Fluorenonhydrason (1.90 g; 10 mMol) wird mit 1.02 g (10 mMol) Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Umkristallisation des dabei entstehenden Öls aus Benzol liefert IIIa in hellgelben Nadeln, Schmp. 173°; Ausb. 91% d.Th. ( $C_{18}H_{13}N_2O$  (236.3) Ber: C, 76.25; H, 5.12; N, 11.86; Gef: C, 75.90; H, 4.96; N, 11.66%.)

*4-Acetyl-2-methyl-5-diphenyl-1,3,4-oxadiazolin (Ic)*

Verbindung IIIa (2.36 g; 10 mMol), gelöst in 50 ml MeOH, wird mit 10 mMol MeONa und danach unter Rühren mit einer Lösung von 1.70 g (10 mMol)  $AgNO_3$  in 300 ml MeOH versetzt. Die Ag-Verbindung fällt als feiner gelber Niederschlag aus, der abzentrifugiert, mit MeOH und Äther gewaschen und bei 80° getrocknet wird. Ausb. zwischen 90 und 98% d.Th.

Ag-Verbindung von IIIa (3.43 g) wird mit einem Überschuss (ca. 12 mMol) an Acetylchlorid in 50 ml absol. Äther 12 Stdn. geschüttelt. Nach Filtration wird i.V. eingedampft und das Ic aus Äther umkristallisiert, Schmp. 147°; Ausb. 36% d.Th. Die Substanz ist nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit einem nach Lit. 2 aus Diazofluoren und Azodiacetyl dargestellten Vergleichspräparat identisch.

*2-Methyl-4-benzoyl-5-diphenyl-1,3,4-oxadiazolin (Ia)*

Ag-Verbindung von IIIa (3.43 g) wird mit einem Überschuss (ca. 12 mMol) an Benzoylchlorid in 50 ml absol. Äther ca. 15 Stdn. lang geschüttelt. Umkrist. des nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Ib aus Benzol-Petroläther, Schmp. 125°; Ausb. 48% d.Th. ( $C_{21}H_{16}N_2O_2$  (340.4) Ber: C, 77.63; H, 4.74; N, 8.23; Gef: C, 77.66; H, 4.75; N, 8.08%.)

*Fluorenon-monobenzoyl-hydrason (IIIb)<sup>11</sup>*

Fluorenon (1.8 g; 10 mMol) wird mit 1.36 g (10 mMol) Benzoylhydrazin vermischt und unter Zugabe von einer Spatelspitze wasserfreiem  $ZnCl_2$  30 Min. auf 120° erhitzt. Umkrist. der gelbbraunen Masse aus Äthanol, Schmp. 171°; Ausb. 87% d.Th.

*Fluorenon-benzoyl-acetyl-hydrason (IIa)*

(a) *Über die Ag-Verbindung von IIIb.* Verbindung IIIb (2.97 g; 10 mMol) wird wie für die Ag-Verbindung von Fluorenon-monoacetyl-hydrason beschrieben umgesetzt. Ausb. an Ag-Verbindung ca. 90% d.Th. Von der so hergestellten Ag-Verbindung werden 4.04 g (10 mMol) mit einem Überschuss (ca. 12 mMol) an Acetylchlorid in 50 ml absol. Äther geschüttelt. Umkrist. des Hydrazons IIa aus Äther, Schmp. 185°; Ausb. 46% d.Th. ( $C_{21}H_{16}N_2O_2$  (340.4) Ber: C, 77.63; H, 4.74; N, 8.23; Gef: C, 77.94; H, 4.89; N, 8.42%.)

(b) *Über das K-Salz von IIIb.* Fluorenon-monobenzoyl-hydrason (2.97 g; 10 mMol), in 75 ml abs. Toluol gelöst, wird mit 0.39 g (10 mMol) metall. Kalium unter Rückfluss bis zur völligen Bildung des K-Salzes gekocht. Zur noch heißen Reaktionslösung wurde in Überschuss (ca. 12 mMol) an Acetylchlorid gegeben und 1 Stde. weiter erhitzt. Nach Filtration wird die Lösung i. Vak. eingedampft und das sich abscheidende Hydrason IIa aus Äther umkristallisiert. Ausb. 54% d.Th.

(c) *Aus IIIa.* Verbindung IIIa (0.71 g; 3.0 mMol), gelöst in 4 ml Pyridin, wird tropfenweise mit 0.42 g (3.0 mMol) Benzoylchlorid versetzt. Nach 4 stdg. Stehen bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung unter Eiskühlung in 2n  $H_2SO_4$  gegossen. Das Hydrason IIa fällt als gelbes Öl aus, das beim Anreiben mit dem Glasstab erstarrt. Reinigung durch mehrmaliges Umkristallisieren aus MeOH-Wasser oder n-Propanol. Ausb. 70% d.Th.

(d) *Über das Na-Salz von IIIa.* Zu Fluorenon-monoacetyl-hydrason (0.23 g; 1.0 mMol), gelöst in 10 ml abs. Benzol, wird vorsichtig 1.0 mMol Natriumhydrid (0.12 g einer 20% igen NaH-Weißölsuspension) gegeben. Die Wasserstoffentwicklung ist bei Raumtemperatur nach ca. 20 Min. beendet. Zu dem ausgefallenen Na-Salz werden langsam 0.14 g (1.0 mMol) Benzoylchlorid zugetropft. Nach ca. 1 Stde. wird vom ausgefallenen Natriumchlorid abfiltriert und die Lösung mit Petroläther (50–70°)

<sup>11</sup> Die von G. Reddelien, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 54, 3121 (1921), beschriebene Darstellung von IIIb geht vom Fluorenon-anil aus.

versetzt. Das Hydrazon IIa fällt als gelber Niederschlag aus. Reinigung durch Umkristallisation aus n-Propanol, Ausb. 65% d.Th.

(c) Aus IIIb. Fluorenon-monobenzoyl-hydrazon (0.89 g; 3.0 mMol) wird in 4 ml Pyridin gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 0.24 g (3.0 mMol) Acetylchlorid versetzt. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach 4 stdg. Stehen in 30 ml 2N  $H_2SO_4$  gegossen. Das Hydrazon IIa fällt als Öl aus, erstarrt jedoch nach kurzer Zeit zu einer gelben, amorphen Masse. Reinigung durch mehrmaliges Umkristallisieren aus n-Propanol, Ausb. 73% d.Th.

#### Azetidinon V

(a) Aus Fluorenon-acetyl-benzoyl-hydrazon IIa und Diphenylketen. Eine Lösung von 0.34 g (1.0 mMol) IIa und 0.20 g (1.0 mMol) Diphenylketen in 20 ml abs. Benzol wird 3 Tage bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluss stehen gelassen. Danach wird das V durch Zusatz von Petroläther (50–70°) ausgefällt; Umkristallisation aus Xylol, Schmp. 249–250° (Xylol); Ausb. 57% d.Th. ( $C_{20}H_{20}N_2O_2$  (534.6) Ber: C, 80.88; H, 4.90; N, 5.24; Gef: C, 80.72; H, 4.79; N, 5.30%.)

(b) Aus dem Azetidinon VIa und Benzoylchlorid. Eine Lösung von 0.86 g (2.0 mMol) des VIa in 30 ml abs. Benzol wird mit 2.0 mMol Natriumhydrid (0.25 g einer 20% igen NaH-Weißölsuspension) versetzt. Bei vorsichtigem Erwärmen beginnt die Wasserstoffentwicklung, die bei einer Temperatur von max. 50° nach 1 Stde. beendet ist. Zu der ausgefallenen Na-Verbindung werden unter Eiskühlung 0.28 g (2.0 mMol) Benzoylchlorid langsam zutropft. Nach ca. 15 Min. ist die Reaktion beendet. Das ausgeschiedene NaCl wird abfiltriert, die Lösung auf ca. 15 ml eingengt und anschliessend mit Petroläther (50–70°) versetzt. Das ausfallende Azetidinon wird aus Xylol umkristallisiert, Ausb. 49% d.Th.

(c) Aus dem Azetidinon VIb und Acetylchlorid. Verbindung VIb (0.49 g; (1.0 mMol) wird in 30 ml abs. Benzol gelöst und tropfenweise mit 1.0 mMol Natriumhydrid (0.12 g einer 20% igen NaH-Weißölsuspension) versetzt. Durch vorsichtiges Erwärmen auf ca. 40° kommt die Wasserstoffentwicklung in Gang. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 0.08 g (1.0 mMol) Acetylchlorid versetzt. Nach ca. 1 Stde. wird vom ausgefallenen NaCl abfiltriert und die Lösung auf die Hälfte eingengt. Auf Zusatz von Petroläther (50–70°) fällt das Azetidinon VIb aus; Umkristallisation aus Xylol, Ausb. 55% d.Th.

#### Azetidinon VIa

Eine Lösung von 0.71 g (3.0 mMol) Fluorenon-monoacetyl-hydrazon und 0.58 g (3.0 mMol) Diphenylketen in 30 ml abs. Xylol wird 1 Stde. unter Rückfluss gekocht. Danach wird das Xylol zur Hälfte abgezogen und die Lösung mit Petroläther (50–70°) versetzt. Das Azetidinon VIa fällt als farbloser Niederschlag aus. Reinigung durch Umkristallisieren aus Äthanol, Schmp. 221–222° (Äthanol); Ausb. 94% d.Th. ( $C_{20}H_{20}N_2O_2$  (430.5) Ber: N, 6.51; Gef: N, 6.58%).

#### Azetidinon VIb

Fluorenon-monobenzoyl-hydrazon (0.89 g; 3.0 mMol) und 0.58 g (3.0 mMol) Diphenylketen werden in 30 ml abs. Xylol gelöst und 20 Min. unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen unter Zugabe von etwas Petroläther (50–70°) scheidet sich das Azetidinon VIb ab; Umkrist. aus Xylol, Schmp. 216–218° (Xylol); Ausb. 95% d.Th. ( $C_{20}H_{20}N_2O_2$  (492.5) Ber: N, 5.69; Gef: N, 5.90%).

Wir danken dem Fonds der Chemie für die freundliche Gewährung von Forschungsbeförderungen.