

ADDITIONSREAKTIONEN DER NITROSOGRUPPE—IV¹ ADDITION VON NITROSOBENZOLEN AN DIPHENYLKETEN

G. KRESZE und A. TREDE

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Received 10 July 1962)

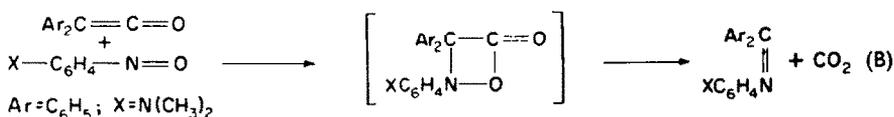
Zusammenfassung—Nitrosoaromaten geben mit Diphenylketen 1:1-Addukte bzw. deren Folgeprodukte. Die Richtung der Addition hängt von dem Substituenten der Nitrosokomponente ab: Starke Donatorsubstituenten (*p*-Methoxy-, *p*-Dimethylamino-) besitzen einen Additionsverlauf, wie er für eine polare Reaktion zu erwarten ist, sonst erfolgt die Addition in umgekehrter Weise.

Abstract—Aromatic nitroso compounds and diphenyl ketene yield 1:1-adducts or compounds derived therefrom. The direction of this addition is dependent upon the substituent of the nitroso compound: strongly electron-donating groups (*p*-methoxy or *p*-dimethylamino-) favour the direction of addition, which would be expected for a polar reaction. In all other cases, the addition proceeds in the reverse sense.

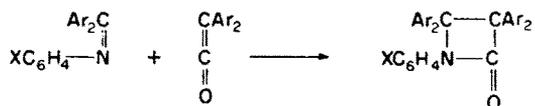
Staudinger und Jelagin² fanden 1911 bei der Untersuchung der Addition von Nitrosobenzol bzw. *p*-Dimethylaminonitrosobenzol an Diphenylketen 2 verschiedene Reaktionswege: C₆H₅NO gab in langsamer Reaktion ein 1,2-Oxazetidinon-(3),



p-(CH₃)₂NC₆H₄NO dagegen rasch ein 1,2-Oxazetidinon-(4), das sofort unter CO₂-Abspaltung in die Schiffsche Base überging:



Diese setzte sich schliesslich mit überschüssigem Diphenylketen zu einem β -Lactam um:



Im Rahmen unserer Versuche über Additionsreaktionen der Nitrosogruppe interessierte uns, in welcher Weise diese Umkehr der Additionsrichtung von der Struktur der Nitrosoverbindung abhängig ist.

Wie wir fanden, reagieren *p*-Chlor-, *p*-Brom- und auch *p*-Methylnitrosobenzol wie Nitrosobenzol selbst nach Schema A, die entstandenen Oxazetidinone konnten im IR-Spektrum leicht an der hohen Lage der Carbonylfrequenz erkannt werden

* Jetzige Anschrift: Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München.

¹ 3. Mitteilung vgl. *Tetrahedron* **18**, 675 (1962).

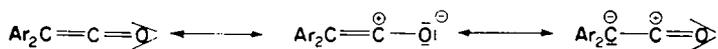
² H. Staudinger und S. Jelagin, *Ber. Dtsche. Chem. Ges.* **44**, 365 (1911).

($\nu(\text{C}=\text{O}): 1780-1785 \text{ cm}^{-1}$). Bei Nitrosobenzol isolierten wir neben dem Oxazetidinon beim Molverhältnis 1:1 der Ausgangsstoffe auch wenig Diphenylmethylenanilin, das nach Schema B entstanden sein muss, in allen anderen Fällen konnten wir kein Azomethin oder β -Lactam finden. Analoge Ergebnisse werden bei der Reaktion von Phenyl-*p*-chlorphenylketen mit Nitrosobenzol bzw. *p*-Chlornitrosobenzol erzielt: auch hier werden nur die nach Schema A zu erwartenden Oxazetidinone gefunden. Allerdings sind die Ausbeuten an reinen Oxazetidinonen allgemein nur mässig, so dass grundsätzlich partielle Reaktion nach Schema B nicht sicher auszuschliessen ist. Die IR-Spektren der Rohprodukte, die aus der Reaktionsmischung nach Abziehen des Lösungsmittels erhalten werden, zeigen jedoch keine Banden, die auf die Gegenwart von Azomethinen oder β -Lactamen zurückschliessen lassen, diese Lactame sollten im übrigen wegen ihrer Schwerlöslichkeit auf alle Fälle abgetrennt werden können. Allein die Reaktion von *p*-Methoxynitrosobenzol verläuft nach Schema B: das hier als einziges isolierte Produkt—auch bei einem Molverhältnis 1:1—ist das β -Lactam.

Erst starke +M-Effekte von Donatorsubstituenten am Benzolkern begünstigen demnach die Addition nach Schema B. Da bei derart substituierten Nitrosobenzolen eine starke Beteiligung der polaren Grenzform an der Mesomerie

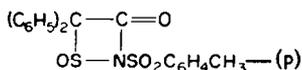


vorliegt, da andererseits für die Ketene Mesomerie nach



angenommen werden kann,³ sollte für die Cycloaddition nach Schema B ein *polarer* Mechanismus zutreffen.

Die inverse Anlagerung nach Schema A ist dagegen nicht ohne Zwang durch einen polaren Mechanismus zu deuten, vielmehr ist hierfür eine der Diels-Alder-Reaktion ähnliche, "molekulare" Umsetzung anzunehmen. Dabei ist die Nitrosoverbindung als "enophile", elektronenarme Komponente, das Diphenylketen als elektronenreiches Dien-Analogon zu betrachten. Nach diesem Mechanismus erfolgt wohl auch die Addition von N-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid an Diphenylketen unter Bildung von 2-[*p*-Toluolsulfonyl]-4,4-diphenyl-1,2-thiazetidinon-(3)-oxid-(1):⁴



Bei den Dienaddukten der Nitrosoverbindungen, den Δ^4 -1,2-Oxazinen, führt die Reduktion je nach Art des Reduktionsmittels zu verschiedenartigen Produkten. Auch bei den Oxazetidinonen kann die Reduktion in verschiedener Weise erfolgen: So tritt sowohl bei der katalytischen Hydrierung von 2,4-Di-[*p*-chlorphenyl]-4-phenyl-1,2-oxazetidinon-(3) als auch bei der Reduktion von 2,4,4-Triphenyl-1,2-oxazetidinon-(3) mit Zinkstaub in Eisessig Aufspaltung nur der N-O-Bindung ein, man erhält *p*-Chlorbenzilsäure-*p*-chloranilid bzw. Benzilsäureanilid. Durch LiAlH_4 wird dagegen das Addukt bis zum 1,1-Diphenyläthylenglykol reduziert.

³ E. Müller, *Neuere Anschauungen der Organischen Chemie* 2. Auflage S. 289. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1957).

⁴ G. Kresze und Mitarbeiter, *Angew. Chem.* 74, 135 (1962).

EXPERIMENTELLER TEIL

Diphenylketen wurde nach⁵ dargestellt, Phenyl-*p*-chlorphenylketen analog über Phenylacetylchlorid (Kp.₁₃ 93°) → *p*-Chlordesoxybenzoin (aus Petroläther F. 103–104°) → *p*-Chlorbenzil* (aus Aethanol–HCl F. 73–74°) → *p*-Chlorbenzilmonohydrizon, aus Chloroform–Petroläther F. 139–140° (Gef. C, 64·62, H, 4·33, Cl, 14·04, N, 10·77, C₁₄H₁₁ClN₂O erfordert: C, 64·99, H, 4·29, Cl, 13·71, N, 10·83%) → *p*-Chlorazibenzil, aus Aether F. 107·5° (Gef. C, 65·93, H, 3·41, Cl, 14·25, N, 11·18, C₁₄H₈ClN₂O erfordert: C, 65·50, H, 3·53, Cl, 13·81, N, 10·91%) und sofort nach der Destillation (Kp.₁ 140–145°) verwendet.

Reaktion von Diarylketenen mit aromatischen Nitroverbindungen

Frisch dargestelltes Diphenylketen bzw. *p*-Chlordiphenylketen wurde mit abs. Petroläther (Kp. 40–80°) unter Luftausschluss versetzt. Der weisse, voluminöse Niederschlag, der sich in geringer Menge dabei bildete, wurde abfiltriert. In die orangerote, $\frac{1}{2}$ -bis 1-molare Diphenylketenlösung wurde eine gesättigte Lösung der aromatischen Nitroverbindung in abs. Aether bei Zimmertemperatur unter Schütteln eingetrofft. Dabei trat schwache Erwärmung auf, die grüne Farbe der Nitroverbindung verschwand fast augenblicklich. Die Zugabe wurde beendet, sobald die Reaktionslösung eine bleibende Grünfärbung annahm. Nach längerem Stehen unter CO₂ wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum abdestilliert und durch Erwärmen auf 60–80° an der Oelpumpe eine geringe Menge überschüssiger Nitroverbindung verflüchtigt. Der sirupöse, rotbraune Rückstand wurde durch Digerieren mit Methanol zur Kristallisation gebracht. Auf diese Weise wurden folgende Addukte erhalten:

1,2-Oxazetidinone-(3)

	F./Lösungsmittel	Ausbeute (rein)	Analyse
I 2,4,4-Triphenyl	73·0–73·5°/Methanol	45%	
II 2- <i>p</i> -Chlorphenyl- 4,4-diphenyl-	79·0–79·5°/Methanol	48%	gef. C, 71·34, H, 4·42, N, 4·43, Cl, 10·44 C ₂₀ H ₁₄ ClNO ₂ erfordert C, 71·54, H, 4·20, N, 4·17, Cl, 10·56%
III 4- <i>p</i> -Chlorphenyl- 2,4-diphenyl-	62·0–62·8°/Methanol	52%	gef. C, 71·50, H, 4·35 N, 4·17, Cl, 10·48
IV 2,4-Di- <i>p</i> -chlor- phenyl-4-phenyl-	88·0–88·5°/Methanol	38%	gef. C, 64·74, H, 3·61 N, 4·25, Cl, 19·48 C ₂₀ H ₁₃ Cl ₂ NO ₂ erfordert: C, 64·88, H, 3·54 N, 3·78, Cl, 19·15%
V 2- <i>p</i> -Bromphenyl 4,4-diphenyl-	89·5–90·0°/Methanol	19%	gef. C, 62·88, H, 3·88 Br, 20·77, N, 3·55 C ₂₀ H ₁₄ BrNO ₂ erfordert: C, 63·17, H, 3·71 Br, 21·02, N, 3·68%
2- <i>p</i> -Tolyl- 4,4-diphenyl-	49·0–49·7°/Methanol	38%	gef. C, 80·00, H, 5·56, N, 4·59 C ₂₁ H ₁₇ NO ₂ erfordert: C, 79·98, H, 5·43, N, 4·44%

⁵ Organic Synthesis, Vol. 20, S. 47.⁶ E. L. Shapiro, E. J. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 4770 (1953).

Bei der analogen Reaktion von *p*-Nitrosoanisol entstand unter CO₂-Entwicklung 40% 1-*p*-Methoxyphenyl-3,3,4,4-tetraphenylazetidinon-(2), aus Benzol und Petroläther, F. 222–225° (Zers.) (gef. C, 84·98, H, 5·78, N, 3·05, C₃₄H₂₇NO₂ erfordert: C, 84·79, H, 5·65, N, 2·91%).

Versuche, Nitrosobenzol an Ketten in gesättigter ätherischer Lösung bei 0° zu addieren, lieferten auch in Gegenwart von BF₃ nur teerige Produkte.

1,1-Diphenyläthylenglykol

4 g I wurden in 50 ml abs. Aether gelöst und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss in eine Suspension von 2 g LiAlH₄ in 30 ml abs. Aether eingetropt. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt, anschliessend in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung abgekühlt und mit 10 ml einer 20% igen NH₄Cl-Lösung versetzt. Wenig verdünnte HCl wurde bis zur schwach sauren Reaktion zugegeben. Die rot-orange gefärbte, ätherische Schicht hinterliess nach Trocknen über Na₂SO₄ und Absaugen des Lösungsmittels einen gelb gefärbten Rückstand. Dieser wurde aus Petroläther (Kp. 80–120°) mehrfach umkristallisiert: 1·5 g 1,1-Diphenyläthylenglykol (Ausbeute 53%), F. 122° (Lit. F. 122°). In den Aether-Mutterlaugen wurde Anilin nachgewiesen.

Benzilsäureanilid

3 g I wurden in 60 ml Eisessig gelöst, 1 ml Wasser hinzugefügt und portionsweise in 10 Minuten 10 g Zn-Staub bei Zimmertemperatur eingetragen. Die Lösung erwärmte sich und wurde nach Beendigung der Zugabe noch 2 Stunden auf 50° gehalten. Der Zn-Staub wurde abgesaugt, mit heissem Eisessig ausgespült, die vereinigten Filtrate wurden nach Einengen abgekühlt. Die aus- geschiedenen Kristalle ergaben nach Umkristallisieren aus Benzol 2·5 g Benzilsäureanilid (Ausbeute 83%), F. 174–175° (Lit. F. 174–175°).

p-Chlorbenzilsäure-*p*-chloranilid

3 g IV wurden in 100 ml Essigester gelöst und mit 1 g Pd(OH)₂ auf CaCO₃ versetzt. Nach 7-stündiger Hydrierung bei Zimmertemperatur und Normaldruck wurden 200 ml Wasserstoff (= 1 Mol) aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der gelbe, zähe Rückstand durch Behandlung mit Petroläther (Kp. 80–120°) zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisieren aus einem Alkohol-Wasser-Gemisch wurden 2 g *p*-Chlorbenzilsäure-*p*-chloranilid (Ausbeute 66%), F. 142–143°, isoliert.

(Gef. C, 64·49, H, 3·80, Cl, 19·34, N, 3·76, C₂₀H₁₀Cl₂NO₂ erfordert: C, 64·53, H, 4·06, Cl, 19·05, N, 3·76%)

Bei der Reduktion der Oxazetidinone mit NaBH₄ in wässrigem Dioxan konnten aus dem Produktgemisch nur Azoxybenzole isoliert werden.

Wir danken dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit, A. T. dankt der Firma Schering für ein Stipendium.

⁷ M. Tiffeneau, *Ann. Chim.* **8**, 10 344.

⁸ E. Lambling, *Bull. Chim. Fr.* [3]. **27**, 873.