

## Zur thermischen Bildung von Ketenen

Von

E. Ziegler und H. Sterk

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie  
der Universität Graz

(Eingegangen am 6. Juni 1968)

Das beim Erhitzen von Salicylsäurechlorid (1), Isatosäureanhydrid (2), 2,4-Dioxo-1,3-benzodioxan (4) und ähnlichen Verbindungen auftretende Keten wird über seine Folgeprodukte IR-spektroskopisch nachgewiesen.

The thermal decomposition of salicyloylchloride (1), isatoic anhydride (2), 2,4-dioxo-1,3-benzodioxane (4) and similar compounds leads to ketenes identified by IR spectroscopic methods.

Wie bereits gezeigt worden ist<sup>1</sup>, können beim Erhitzen verschiedener Malonsäurederivate substituierte Ketene entstehen, deren IR-spektroskopischer Nachweis möglich ist. Auch Reaktionen des Salicylsäurechlorides (1) wären durch die Annahme der intermediären Bildung eines Ketens plausibel erklärbar<sup>2</sup>. Analoges gilt für die Systeme Isatosäureanhydrid (2), N-Methylisatosäureanhydrid (3), 2,4-Dioxo-1,3-benzodioxan (4) und 2,4-Dioxo-3,1-benzoxathian (5).

Nunmehr sind Versuche unternommen worden, solche als Zwischenprodukte postulierte Ketene bei den genannten Verbindungen 1—5 durch Erhitzen auf etwa 200° IR-spektroskopisch nachzuweisen.

Tab. 1 weist die an den entstehenden Gasen beobachtbaren Banden aus.

Aus den gefundenen Frequenzwerten ist ersichtlich, daß allein beim Salicylsäurechlorid (1) unter Zugabe von Hünigscher Base als Protonenfänger ein eindeutiger Ketennachweis (2060 K) möglich ist. Die cyclischen Anhydride (2) und (3) sowie das Säurechlorid (1) für sich benötigen zur Zersetzung so hohe Temperaturen, daß eine intramolekulare Umlagerung der entsprechenden Oxo- bzw. Iminoketene A (X = O bzw. NH) unter Bildung der ringförmig gebauten Ketoverbindung B bereits vor Erreichen

<sup>1</sup> E. Ziegler und H. Sterk, Mh. Chem. **98**, 1104 (1967).

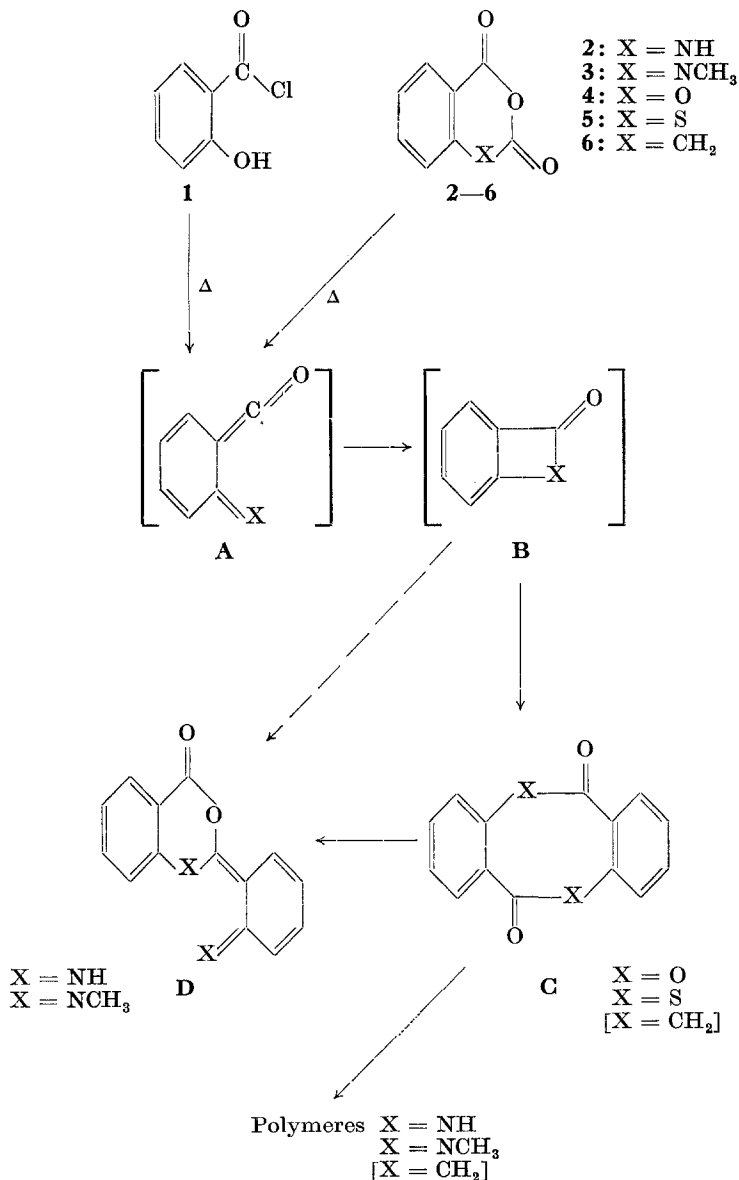
<sup>2</sup> E. Ziegler und H. D. Hanus, Mh. Chem. **95**, 1053 (1964).

Tabelle 1

| Nr. |                                              | C=O<br>A     | C=O<br>B | 8-Ring C<br>(synth.)     | Polymeres<br>(synth.) | Benzoxathian D<br>(synth.) | Ausg.-<br>Körp. |
|-----|----------------------------------------------|--------------|----------|--------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------|
| 1   | Salicylsäurechlorid<br><i>Hünigsche Base</i> | 2070<br>2050 | 1930     | 1760 1750<br>(1760 1750) |                       |                            | 1780            |
| 1   | Salicylsäure-<br>chlorid                     |              | 1930     | 1760 1750<br>(1760 1750) |                       |                            | 1780            |
| 2   | Isatosäure-<br>anhydrid                      |              | 1810     | 1680                     | 1680<br>(1680)        | 1740<br>(1740)             | 1770<br>1740    |
| 3   | N-Methylisato-<br>säureanhydrid              |              | 1820     | 1680                     | 1670<br>(1670)        | 1760                       | 1770<br>1740    |
| 4   | 2,4-Dioxo-1-3-<br>benzodioxan                |              | 1930     | 1760 1750<br>(1760 1750) |                       |                            | 1820<br>1760    |
| 5   | 2,4-Dioxo-3,1-<br>benzoxathian               |              | 1800     | 1750 1740                |                       |                            | 1780<br>1700    |
| 6   | Homophthalsäure-<br>anhydrid                 |              |          | 1750 1740                |                       |                            | 1700<br>1680    |

Die Werte in Klammer beziehen sich auf synthetisch dargestellte Verbindungen.

der Gasküvette eintritt. Diese Ketoverbindungen **B** (s. Tab. 1, Sp. 2) sind sehr instabil und gehen unter Dimerisierung in die 8-Ringsysteme **C** oder unter Polymerisierung in die entsprechenden Polymeren über. Das Auftreten solcher 8-Ringe (**C**) konnte bei Salicylsäurechlorid (**1**) und 2,4-Dioxo-1,3-benzodioxan (**4**) durch Vergleich der Spektren mit denen der synthetisch dargestellten Verbindungen nachgewiesen werden.



Das Isatosäureanhydrid (2) bildet über das  $\beta$ -Lactam vom Typ B das von Smalley<sup>3</sup> beschriebene Benzoxazinon (D, X = NH). Auch hierfür ist die Zuordnung durch identische IR-Spektren bestätigt. Aus den vergleichenden Betrachtungen mit den übrigen Thermolyseversuchen ist jedoch zu folgern, daß das genannte Produkt D vermutlich erst sekundär aus dem 8-Ring C gebildet wird. Das Vorliegen dieses 8-Ringsystems kann allerdings IR-spektroskopisch nicht eindeutig nachgewiesen werden, da das gleichfalls entstehende polymere Produkt (ebenfalls identifiziert durch ein präparativ dargestelltes Polymeres) bei ähnlichen Frequenzwerten absorbiert. Eine eventuelle Bildung von Phenylisocyanat aus Isatosäureanhydrid (2) unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung kann einerseits auf Grund des analogen Verhaltens von N-Methylisatosäureanhydrid (3) und andererseits durch das Fehlen jeder für das Phenylisocyanat charakteristischen Absorption ausgeschlossen werden. N-Methylisatosäureanhydrid (3) verhält sich bei der thermischen Zersetzung völlig analog der Verbindung 2.

Aus der Reihe der übrigen Verbindungen ist das Homophthalsäureanhydrid (6) wegen seiner Fähigkeit zur CO-Abspaltung besonders hervorzuheben. Der direkte Nachweis eines Ketens (die CO<sub>2</sub>-Abspaltung überwiegt) ist jedoch ebenfalls nicht zu erbringen. Das in geringen Mengen auftretende Butandion weist aber auf das zwischenzeitliche Vorhandensein des Ketens hin. Ferner kann auf Grund der Carbonylabsorption auch in diesem Falle auf das Vorliegen eines 8-Ringes vom Typ C und auch auf das von polymeren Produkten geschlossen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß im Vergleich mit monosubstituierten Malonsäuren bei den Verbindungen 1—6 (die strukturelle Beziehungen zur Malonsäure aufweisen) eine thermische Zersetzung unter Ausbildung von Ketenen erst bei so hohen Temperaturen erfolgt — wie die experimentellen Befunde beim Salicylsäurechlorid (1) zeigen —, daß nur aus den Folgeprodukten B, C bzw. D auf das intermediäre Auftreten von Ketenen geschlossen werden kann.

Die Messungen sind sowohl in Vak. als auch in einer eigens hierfür angefertigten Küvette, die eine Zersetzung knapp unter dem Strahlengang erlaubt, durchgeführt worden. Um Störungen der vermessenen Verbindungen durch Sublimation zu verhindern, ist der Gasstrom im Vak. an einem Kühlfinger vorbeigeleitet worden. Bei der Aufnahme in der Spezialküvette ist ferner, um etwaige Fehler auszuschließen, bei mehreren Versuchen die Erwärmung von oben her erfolgt. Zwecks Verhinderung der Ausbildung eines Niederschlages an den Küvettenfenstern sind Heizfäden verwendet worden. Sämtliche Messungen erfolgten auf einem Perkin-Elmer-421-Spektralphotometer.

<sup>3</sup> R. K. Smalley, H. Suschitzky und E. M. Tanner, Tetrahedron Letters 29, 3465 (1966).