

**145. H. Staudinger und R. Endle¹⁾: Ketene. XXIX.:
Vergleich der Isocyanate mit den Ketenen.**

[Mitteilungen aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Zürich.]

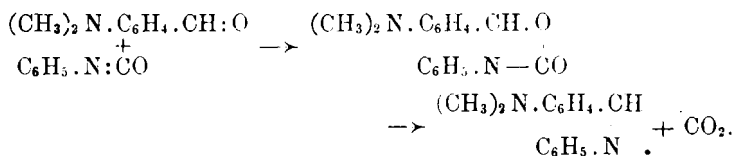
(Eingegangen am 6. Dezember 1916.)

Die Ketene lassen sich in zwei Gruppen einteilen: In Aldoketene und Ketoketene, deren Eigenschaften aus folgender Tabelle hervorgehen²⁾:

Aldoketene (Kohlensuboxyd)	Ketoketene
R.CH:CO	R ₂ C:CO
farblos, nicht autoxydabel, wenig additionsfähig, stark polymerisierend.	farbig, autoxydabel, additionsfähig, wenig polymerisierend.

Die Isocyanate stehen in ihrem Verhalten den Aldoketenen nahe, sie sind farblos, polymerisieren meist leicht, sind dagegen nicht autoxydabel und lagern sich nicht an ungesättigte Körper unter Bildung von Vierringen an. Die meiste Aussicht, solche Additionsprodukte zu erhalten, besteht beim Phenylisocyanat; denn Diphenylketen ist besonders additionsfähig.

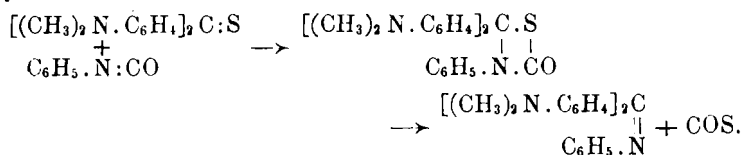
Bei gewöhnlicher Temperatur lagert sich Phenylisocyanat auch an reaktionsfähige, ungesättigte Körper (z. B. Nitrosobenzol) nicht an. Bei höherer Temperatur beobachtet man Umsetzungen, die denen des Diphenylketens analog sind. Die primären Additionsprodukte von Phenylisocyanat an ungesättigte Verbindungen sind in keinem Fall zu isolieren, da die Vierringe bei höherer Temperatur unbeständig sind. Aus den Reaktionsprodukten kann aber geschlossen werden, daß in vielen Fällen Vierring-Bildung eingetreten ist. So wurde aus Dimethylamino-benzaldehyd und Phenylisocyanat das Dimethylamino-benzylidenanilin erhalten, eine Umsetzung, die folgendermaßen zu formulieren ist:



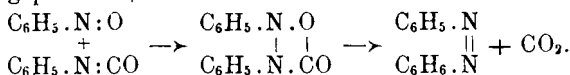
¹⁾ Die Arbeit ist ein Teil der Dissert. von Hrn. Dr. R. Endle, Zürich 1913. R. Endle ist im September 1914 in einem Lazarett an der Westfront einer schweren Verwundung erlegen. Er war während zweier Jahre bei mir in Karlsruhe als Privatassistent tätig und zeichnete sich durch ein sehr gewandtes Experimentieren aus. Er führte so eine Reihe von Arbeiten durch, vergl. A. 401, 263; B. 46, 1437 [1913]. In Karlsruhe bearbeitete er weiter die Darstellung von Isopren und Butadien aus Petroleumrückständen, eine Untersuchung, die Excellenz Engler angeregt hatte. Zuletzt war er in den Elberfelder Farbwerken tätig.

²⁾ H. Staudinger und H. W. Klever, B. 41, 906 [1908].

Aus Michlerschem Keton entsteht analog bei 180° Phenyl-auramin. Das Tetramethyldiamino-thiobenzophenon läßt sich ebenfalls umsetzen, und es bildet sich ebenfalls Phenyl-auramin neben Kohlenoxysulfid:



Besonders reaktionsfähig ist die Nitrosogruppe im Nitrosobenzol. Hier wurde Azobenzol isoliert. Es entstehen allerdings auch noch Zersetzungsprodukte, die nicht zu charakterisieren waren:



Man sollte erwarten, daß *p*-Methoxy-phenylisocyanat, hauptsächlich *p*-Dimethylamino-phenylisocyanat, viel reaktionsfähiger als Phenylisocyanat wäre. Weiter sollte im Dimethylamino-phenylisocyanat ein schwach farbiger Körper vorliegen. Die auxochromen Gruppen, hauptsächlich die Dimethylaminogruppen, erhöhen ja beträchtlich die Additionsfähigkeit, wie z. B. durch Vergleich von Benzaldehyd mit den substituierten Benzaldehyden, ferner von Benzyliden-anilin mit seinen Substitutionsprodukten nachgewiesen wurde¹⁾. Ferner vertiefen diese Gruppen die Farbe.

Auffallenderweise trifft das aber hier nicht zu. Das Dimethylamino-phenylisocyanat ist farblos und weiter ist es nicht reaktionsfähiger, sondern eher reaktionsträger als das Phenylisocyanat. Das farblose Methoxy-phenylisocyanat scheint dagegen etwas reaktionsfähiger als Phenylisocyanat zu sein.

Um genauere Resultate zu erhalten, wurde Dimethylamino-benzaldehyd und Nitrosobenzol bei 131° mit den verschiedenen Isocyanaten zur Reaktion gebracht und die in einer bestimmten Zeit (3 Stunden) abgespaltene Kohlensäuremenge durch Auffangen in Barytwasser bestimmt; wie folgende Tabelle zeigt, geben die Resultate kein klares Bild²⁾.

Umsetzung mit	Dimethylamino benzaldehyd	Nitrosobenzol
1. Phenylisocyanat	4.5 %	7.35 %
2. Methoxy-phenylisocyanat	13.22 »	21.05 »
3. Dimethylamino-phenylisocyanat	4.35 »	32.65 »

¹⁾ vergl. Staudinger und N. Cohn, A. 384, 62; vergl. Dissert. von P. Kober, Straßburg 1909.

²⁾ Über die Ausführung der Messungen vergl. Dissert. von R. Endle.

Interessant wäre es nun, das Verhalten des Dimethoxy-diphenylketens und des Tetramethyldiamino-diphenylketens kennen zu lernen, um sowohl ihre Farbe, wie auch ihre Reaktionsfähigkeit mit Diphenylketen vergleichen zu können. Eventuell könnte auch hier nicht Farbvertiefung, sondern Farberhöhung stattfinden. Beide Ketene waren aber bisher nicht zu gewinnen¹⁾.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Dimethylamino-Gruppe (und möglicherweise die Methoxy-Gruppe) nicht auf alle ungesättigten aromatischen Verbindungen auxochrom, d. h. farbvertiefend und die Reaktionsfähigkeit erhöhend wirkt. Wie bei der Isocyanat-Gruppe, so ist es auch sicher bei der CS-Gruppe nicht der Fall. Das dunkelrote Tetramethyldiamino-diphenyl-thiobenzophenon ist gegenüber Diphenylketen und Diphenyldiazomethan reaktionsträger als das dunkelblaue Thiobenzophenon, worüber später noch berichtet wird. Eine Erklärung dieser Abweichung kann vorläufig nicht gegeben werden²⁾.

Experimenteller Teil.

Reaktionen des Phenylisocyanats.

Anlagerung an die CO-Gruppe: *p*-Dimethylaminobenzaldehyd wurde mit Phenylisocyanat und etwas Benzol 14 Stunden im Bombenrohr auf 190° erhitzt und so *p*-Dimethylaminobenzylidenanilin³⁾ erhalten (Schmp. 99—100°). Michlers Keton liefert bei analoger Behandlung fast quantitativ Phenyl-auramin, Schmp. 171—172° Mischprobe. Chinon endlich Chinon-diphenyldiimin, Schmp. 175—180°, allerdings unrein, so daß es nicht sicher charakterisiert werden konnte. Fluorenon tritt nicht in Reaktion.

Anlagerung an die CS-Gruppe. Tetramethyldiamino-thiobenzophenon liefert beim 20-stündigen Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 170° Phenyl-auramin, Schmp. 171—172°. Ausbeute 4.5 g und Kohlenoxysulfid.

Anlagerung an die NO-Gruppe. 5 g Nitrosobenzol, 5 g Phenylisocyanat werden in 5 ccm absolutem Äther 14 Stunden auf 120° erhitzt. Durch Destillation wird daraus 4.2 g Azobenzol erhalten.

¹⁾ Vergl. Dissert. von Max Schöller, Freiburg i. Schweiz, 1913. Derselbe hat auf meine Veranlassung Versuche zur Darstellung von Dimethoxydiphenylketen aus Anisilsäure unternommen, leider ohne Erfolg.

²⁾ Die Annahme von F. Strauß und Zeime, B. 46, 2272 [1913], daß eine Farbe zweiter Ordnung vorliegen könnte, dürfte danach nicht zutreffend sein.

³⁾ Sachs und Lewin, B. 35, 3573 [1902].

Reaktionen des *p*-Methoxy-phenylisocyanats¹⁾.

Beim 20-stündigen Erhitzen mit Michlerschem Keton auf 120° wird *p*-Methoxyphenyl-auramin in orangeroten Krystallen vom Schmp. 172—173° erhalten.

0.1266 g Sbst.: 12.8 ccm N (25°, 758 mm).

$C_{24}H_{27}ON_3$. Ber. N 11.26. Gef. N 11.19.

Beim 8-tägigen Stehen mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd oder durch 12-stündiges Erhitzen wird *p*-Dimethylaminobenzal-anisidin, Schmp. 138—140°²⁾ gewonnen.

Reaktionen des *p*-Dimethylamino-phenylisocyanats.

Das *p*-Dimethylaminophenylisocyanat ließ sich nicht nach der Schröterschen Methode aus Dimethylamino-benzoylchlorid³⁾ und Natriumazid gewinnen, ebenso nicht aus dem *p*-Dimethylamino-phenylurethan durch Abspaltung von Alkohol. Dargestellt wurde es aus dem Dimethylamino-benzhydrazid.

p-Dimethylamino-benzhydrazid wird gewonnen durch fünf-stündiges Erhitzen des Methylesters Schmp. 102° mit Hydrazin auf 150—160°. Schmp. 170—171° aus Alkohol.

0.1648 g Sbst.: 35.2 ccm N₂ (17°, 716 mm).

$C_9H_{13}ON_3$. Ber. N 23.5. Gef. N 23.21.

p-Dimethylamino-benzoylazid, dargestellt aus dem Hydrazid mit Natriumnitrit unter Zusatz von verdünnter Essigsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung. Zersetzungspunkt ca. 97°.

0.1318 g Sbst.: 37.0 ccm N₂ (15°, 717 mm).

$C_9H_{10}ON_4$. Ber. N 29.47. Gef. N 29.43.

p-Dimethylamino-phenylisocyanat wird erhalten durch Ver-kochen des Azids in Toluollösung und Destillation im absoluten Vakuum. Sdp. 90—92°. Das Destillat erstarrt zu weißen Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 39° schmelzen.

0.1461 g Sbst.: 0.3563 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.0907 g Sbst.: 14.50 ccm N₂ (18°, 725 mm).

0.0656 g Sbst. gaben in 20.0 g Benzol $T_1 - T_2 = 0.114$.

$C_9H_{10}ON_2$. Ber. C 66.67, H 6.17, N 17.28.

Gef. » 66.51, » 5.98, » 17.56.

Mol.-Gew. Ber. 162. Gef. 149.

¹⁾ Dargestellt nach Schröter, B. **42**, 3356 [1909]. Aus Anissäurechlorid und Natriumazid in Toluollösung. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 110° bei 10 mm. Vergl. Bl. [3] **21**, S. 956. A. **175**, 312.

²⁾ Sachs und Lewin, B. **35**, 3574 [1902]. Schmp. 138—140°.

³⁾ Vergl. folgende Mitteilung.

Das Dimethylamino-phenylisocyanat ist weniger feuchtigkeitsempfindlich als Phenylisocyanat. Bei längerem Stehen der ätherischen Lösung mit Wasser erhält man Tetramethyldiamino-diphenylharnstoff Schmp. 258—259° unter Zersetzung¹⁾. Mit Methylalkohol bildet sich das *p*-Dimethylamino-phenylurethan. Schmp. 101—103° aus Schwefelkohlenstoff.

0.1530 g Sbst.: 19.6 ccm N₂ (18°, 752 mm).

C₁₀H₁₄O₂N₂. Ber. N 14.43. Gef. N 14.57.

Mit Anilin erhält man momentan den *p*-Dimethylamino-diphenylharnstoff, der zur Identifizierung auch aus Phenylisocyanat und *p*-Amino-dimethylanilin hergestellt wurde. Weiße Nadeln vom Schmp. 207—208° aus Methylalkohol.

0.1202 g Sbst.: 18.3 ccm Stickgas (16°, 714 mm).

C₁₅H₁₇ON₃. Ber. N 16.47. Gef. N 16.58.

Mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd konnte bei 100° kein Reaktionsprodukt erhalten werden. Mit Nitrosobenzol trat bei 100° Umsetzung ein, es gelang aber nicht, das *p*-Dimethylamino-azobenzol sicher zu isolieren.

146. H. Staudinger und R. Endle: Notiz über das Dimethylamino-benzoylchlorid²⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 2. April 1917.)

Die Umsetzungen der Säurechloride sind auf primäre Additionen an die Carbonylgruppe zurückzuführen³⁾. Säurechloride mit ungesättigter Carbonylgruppe sollten deshalb besonders reaktionsfähig sein. In einer früheren Arbeit⁴⁾ wurde gezeigt, daß eine *para*-ständige Methoxygruppe, hauptsächlich eine Dimethylamino-Gruppe, die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Benzaldehyd resp. Benzophenon stark erhöht. Entsprechend ist auch Anissäurechlorid, hauptsächlich *p*-Dimethylamino-benzoylchlorid, reaktionsfähiger als Benzoylchlorid.

C ₆ H ₅ .CH : O	C ₆ H ₅ .C(:O).Cl	Zunahme
CH ₃ O.C ₆ H ₄ .CH : O	CH ₃ O.C ₆ H ₄ .C(:O).Cl	der Reaktions-
(CH ₃) ₂ N.C ₆ H ₄ .CH : O	(CH ₃) ₂ N.C ₆ H ₄ .C(:O).Cl	fähigkeit

¹⁾ B. 12, 536 [1879], Schmp. 240°; B. 14, 2179 [1881], Schmp. 262°.

²⁾ Vergl. frühere Mitteilungen über Säurehaloide, Staudinger, Clar und Czako, B. 44, 1640 [1911]; Staudinger und Anthes, B. 46, 1417 [1913].

³⁾ Vergl. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 411.

⁴⁾ Staudinger und N. Con, A. 384, 62.