

HANS MUSSO

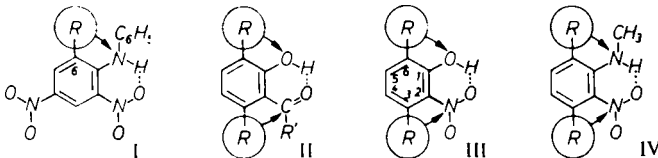
Über Wasserstoffbrücken, VI¹⁾**Sterischer Effekt von *o*-Methylgruppen auf die Wasserstoffbrücken bei *o*-Nitro-phenolen und *o*-Nitro-*N*-methyl-anilinen**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 12. Januar 1962)

Die OH-Banden in den IR-Spektren von *o*-Nitro-phenolen werden durch *o*-Methylgruppen langwellig verschoben und auffallend stark verbreitert, bei den *o*-Nitro-*N*-methyl-anilinen dagegen ist das nicht der Fall. Die Ursachen werden in einer sterischen Verkürzung der Wasserstoffbrücken bei den *o*-Nitro-phenolen und einer Behinderung bei den Aminen gesucht. Dieser Unterschied wird durch die verschiedene Größe von Hydroxy- und Methylamino-Gruppen und ihre verschiedene Tendenz zur Wasserstoffbrückenbildung erklärt.

Bei der Konstellationsanalyse von Diphenylaminderivaten wurde gezeigt, daß die NH-Bande in den IR-Spektren von 2,4-Dinitro-diphenylamin-Derivaten I durch Methylgruppen in 6-Stellung langwellig verschoben und verbreitert wird. Die Methylgruppe drückt den Stickstoff in Richtung auf die Nitrogruppe, wodurch der Abstand und die Wasserstoffbrücke zwischen dem Stickstoff der sek. Aminogruppe und dem Sauerstoff der Nitrogruppe kürzer wird¹⁾.



Dieser Effekt ist schon von I. M. HUNSBERGER, H. S. GUTOWSKY, W. POWELL, L. MORIN und V. BANDURCO²⁾ sowie von C. J. W. BROOKS, G. EGLINTON und J. F. NORMAN³⁾ an substituierten *o*-Hydroxy-aldehyden, -ketonen und -carbonestern II beobachtet und als sterische Förderung der Chelatbildung bezeichnet worden.

An Hand der IR-Spektren wird jetzt die Größe dieses „Stützeffektes“ bei *o*-Nitro-phenolen III und *o*-Nitro-*N*-methyl-anilinen IV untersucht, um die Ergebnisse bei 2,4-Dinitro-diphenylamin-Derivaten an einfachen Modellen zu bestätigen.

Im IR-Spektrum des 2-Nitro-phenols wird beim Vergleich zum 4-Nitro-phenol die OH-Bande bekanntlich durch die Wasserstoffbrücke um $-358/\text{cm}$ langwellig verschoben⁴⁾, die Halbwertsbreite verdreifacht und die Extinktion im Bandenmaximum fast auf

¹⁾ V. Mitteil.: H. MUSSO, Chem. Ber. **95**, 1711 [1962], voranstehend.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 3294 [1958].

³⁾ J. chem. Soc. [London] **1961**, 661.

⁴⁾ H. HOYER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 97 [1943], dort auch ältere Literatur; V. v. KEUSSLER und G. ROSSMY, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 136 [1956].

ein Drittel erniedrigt, so daß die integrale Extinktion nur um 5% zunimmt. Eine Methylgruppe in 4-Stellung verändert die OH-Bande nicht, in 6-Stellung dagegen drückt sie die OH-Gruppe etwas auf die Nitrogruppe, die Bande wird zusätzlich um $-32/\text{cm}$ langwellig verschoben und etwas mehr verbreitert. Steht die Methylgruppe in 3-Stellung neben der Nitrogruppe, so ist dieser Effekt stärker, die Bande wird durch die Methylgruppe um $-54/\text{cm}$ verschoben und so stark verbreitert, daß die integrale Absorption um 33% ansteigt. Wenn zwei Methylgruppen gleichzeitig die Wasserstoffbrücke zusammendrücken, wie im 2-Nitro-3.6-dimethyl-phenol, so erkennt man nur noch eine sehr breite verwaschene OH-Bande, die gegenüber der Bande des 2-Nitro-phenols um $-119/\text{cm}$ verschoben ist. Die Extinktion sinkt auf etwa 17%, die integrale Extinktion wird verdoppelt. Beim Vergleich der Spektren von 2.4-Dinitro-phenol und seinem 6-Methyl-Derivat erkennt man diesen Effekt ebenfalls deutlich (Abbild., Tab.).

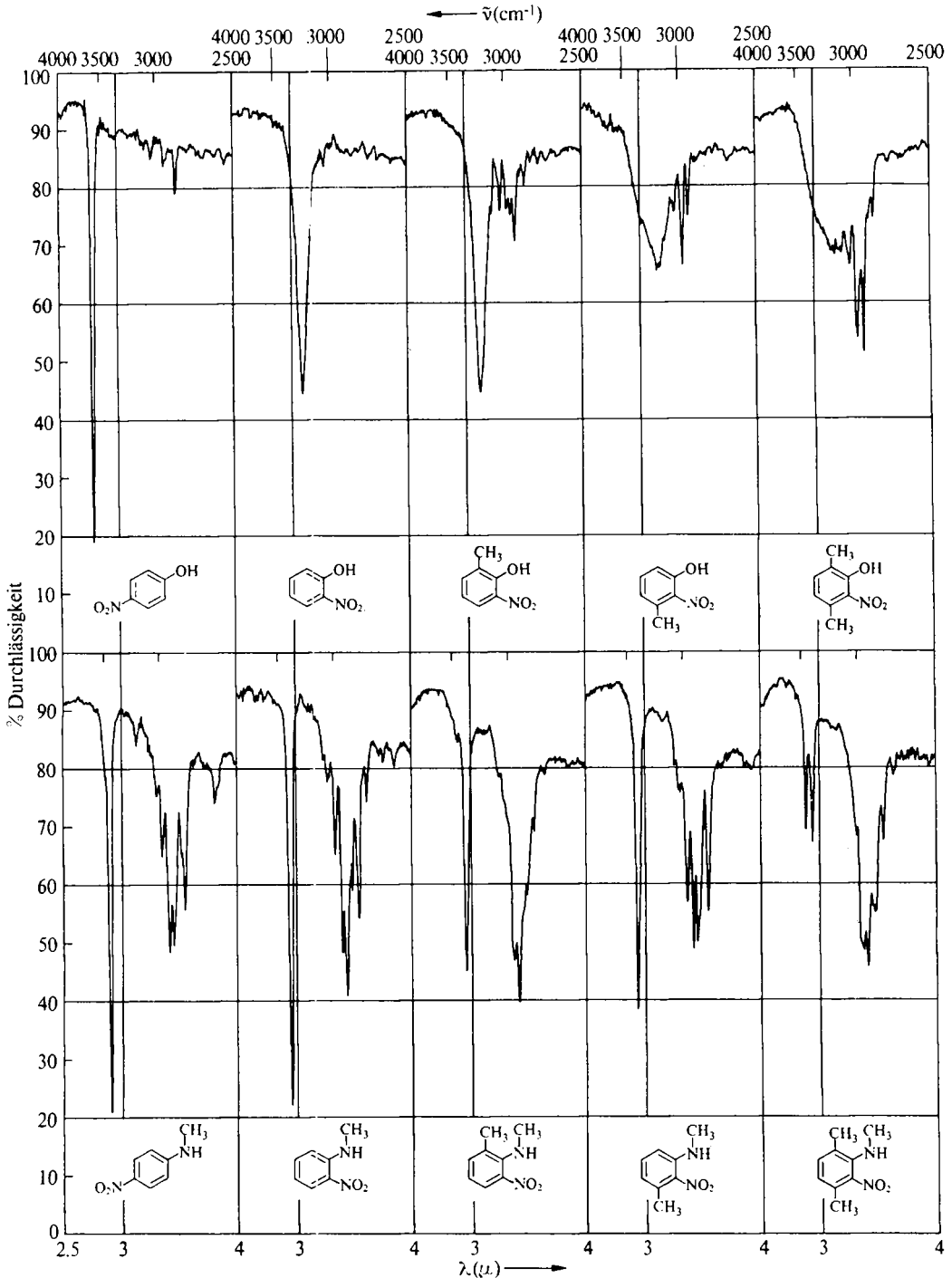
Bei den 2-Nitro-*N*-methyl-anilinen ist der Einfluß der Wasserstoffbrücke auf die NH-Bande viel geringer ($-63/\text{cm}$) (Abbild., Tab.). Eine Methylgruppe in 6-Stellung bringt noch eine geringe Bandenverbreiterung und eine Verschiebung um $-15/\text{cm}$ mit sich, im 2-Nitro-3.*N*-dimethyl-anilin dagegen liegt die etwas verbreiterte Bande um $+26/\text{cm}$ kürzerwellig als im 2-Nitro-*N*-methyl-anilin. In der 3.6-Dimethyl-Verbindung findet man überraschend zwei wenig intensive NH-Banden, eine etwa wie beim 4-Nitro-*N*-methyl-anilin bei $3463/\text{cm}$ und eine wie beim 2-Nitro-Derivat ($3392/\text{cm}$).

OH- und NH-Banden im IR-Spektrum der Nitrophenole und Nitro-*N*-methyl-aniline. Konzentration: $10^{-3} m$ in Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke: 5 cm; Natriumchlorid-Prisma

	$\tilde{\nu}/\text{cm}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\Delta\tilde{\nu}_{p-o}$	$\Delta\Delta\tilde{\nu}_{\text{CH}_3}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \cdot \epsilon \cdot 10^{-6}$
Phenol	3610	25	130	—	—	3.25
4-Nitro-phenol	3592	30	165	—	—	4.95
2-Nitro-phenol	3234	87	60	-358	—	5.20
2-Nitro-4-methyl-phenol	3239	90	58	-353	+5	5.22
2-Nitro-6-methyl-phenol	3202	96	59	-390	-32	5.65
2-Nitro-3-methyl-phenol	~3180	~300	28	-412	-54	8.4
2-Nitro-3.6-dimethyl-phenol	~3115	~440	25	-477	-119	~11.0
2.4-Dinitro-phenol	3221	120	100	-371	—	~12.0
2.4-Dinitro-6-methyl-phenol	3161	130	81	-431	-60	~10.5
<i>N</i> -Methyl-anilin	3432	29	40	—	—	1.2
4-Nitro- <i>N</i> -methyl-anilin	3455	25	127	—	—	3.2
2-Nitro- <i>N</i> -methyl-anilin	3392	28	122	-63	—	3.4
2-Nitro-5. <i>N</i> -dimethyl-anilin	3388	30	120	-67	-4	3.6
2-Nitro-4. <i>N</i> -dimethyl-anilin	3389	28	122	-66	-3	3.4
2-Nitro-6. <i>N</i> -dimethyl-anilin	3377	42	68	-78	-15	2.86
2-Nitro-3. <i>N</i> -dimethyl-anilin	3418	40	82	-33	+26	3.28
2-Nitro-3.6. <i>N</i> -trimethyl-anilin	3463	28	28	+8	+75	0.78
	3392	36	30	-63	± 0	1.08

Die Methylgruppe in 6-Stellung bewirkt also eine geringe Verkürzung der Wasserstoffbrücke, wobei sich lediglich die Hydroxy- und Methylamino-Gruppen der Nitrogruppe nähern, ohne daß diese wesentlich beeinflusst wird. Stößt die Methylgruppe aber in 3-Stellung direkt auf die Nitrogruppe, so weicht diese dem Druck durch Verdrihlung aus der Benzolebene aus⁵⁾. Die Röntgenstrukturanalyse an 2.4-

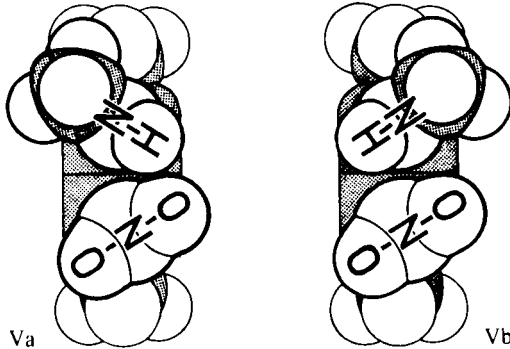
⁵⁾ Dieser Einfluß auf die NO_2 -Frequenzen wird untersucht.



Ausschnitte der IR-Spektren von 2.5–4.0 μ obere Hälfte der Nitro-phenole, untere Hälfte der Nitro-N-methyl-aniline; 10^{-3} m in Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke 5 cm; Natriumchlorid-Prisma

Dinitro-chlor- und -brombenzol zeigt, daß die Halogenatome die *o*-ständige Nitrogruppe um 39° bzw. 40° verdrehen⁶⁾, im Nitro-mesitylen sind es 66° ⁷⁾.

Während die Hydroxygruppe die Torsionsschwingung der Nitrogruppe zwischen den beiden energiearmen verdrehten Lagen mitmacht und die OH-Bande durch die vielen verschiedenen O—H···O—N—O-Abstände stark verbreitert wird, ist die Methylaminogruppe dazu nicht in der Lage. Im 2-Nitro-3.6.*N*-trimethyl-anilin existieren zwei verschiedene, etwa gleichstark besetzte energiearme Konstellationen, eine mit einer Wasserstoffbrücke (Va), die andere ohne (Vb).



Dieser Unterschied zwischen den Hydroxy- und Methylamino-Gruppen wird einerseits durch das stärker saure Proton und die größere Tendenz der Hydroxygruppe zur Wasserstoffbrückenbildung, zum anderen durch die größere Raumerfüllung der Methylaminogruppe bedingt. Die gegenseitige Behinderung der Methylgruppen in 6-Stellung und am Stickstoffatom ist in Va und Vb zu erkennen.

2-Nitro-6.*N*-dimethyl-anilin wurde aus der Methoxyverbindung, 2-Nitro-3.*N*-dimethyl-anilin aus der Chlorverbindung durch Erhitzen mit Methylamin dargestellt. Im 2-Methoxy-3-nitro-1.4-dimethyl-benzol dagegen läßt sich die Methoxygruppe nur mit weniger als 1% durch Methylamin ersetzen, beim 2,3-Dinitro-1.4-dimethyl-benzol gelingt aber der Austausch einer Nitrogruppe quantitativ.

Frau H. HESSE und Fräulein U. SCHWABE danke ich für die experimentelle Mitarbeit, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigs-hafen, für die Unterstützung.

⁶⁾ K. J. WATSON, Nature [London] 188, 1102 [1960].

⁷⁾ J. TROTTER, Canad. J. Chem. 37, 351, 1009, 1487 [1959]; Acta crystallogr. [Copenhagen] 12, 605 [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR-4-Spektrographen bei einer Schreibgeschwindigkeit von 0.02 μ /Min. gemessen; die Schmp. wurden unter dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

2-Nitro-6-N-dimethyl-anilin: 8.6 g *2-Methoxy-3-nitro-toluol* und 25 ccm 33-proz. wäbr. *Methylamin* wurden im Bombenrohr 3 Stdn. auf 160° erhitzt und der Rohrinhalt nach Ansäuern mit Benzol ausgeschüttelt. Den Benzolextrakt wusch man dreimal mit 2*n* NaOH, um entstandenes *2-Hydroxy-3-nitro-toluol* (1.43 g; 18% d. Th.; Schmp. 64°) zu entfernen, und chromatographierte die getrocknete und eingeengte Lösung an Kieselgel mit Cyclohexan/Benzol (1:1). Aus der roten Zone isolierte man durch Abdampfen i. Vak. und Destillation bei 119° (3.5 Torr) 3.35 g (39% d. Th.) eines orangegelben Öles, das bis -10° nicht erstarrte; n_D^{20} 1.6364.

$C_8H_{10}N_2O_2$ (166.2) Ber. C 57.82 H 6.07 N 16.86 Gef. C 58.29 H 6.15 N 16.70

2-Nitro-6-N-dimethyl-acetanilid: 1.489 g *Amin* kochte man mit 15 ccm *Acetanhydrid* und einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumacetat 30 Min. unter Rückfluß, verdampfte i. Vak. zur Trockne und chromatographierte den Rückstand in Benzol an Kieselgel. Aus dem Eluat erhielt man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 1.165 g (62% d. Th.) hellgelbe Stäbchen vom Schmp. 79°, die zur Analyse bei 70° i. Hochvak. sublimiert wurden.

$C_{10}H_{12}N_2O_3$ (208.2) Ber. C 57.68 H 5.81 N 13.46 Gef. C 57.99 H 5.80 N 13.49

2-Nitro-3-N-dimethyl-anilin: 3.0 g *3-Chlor-2-nitro-toluol* wurden wie oben 4 Stdn. bei 200° mit *Methylamin* umgesetzt. Die beim Abkühlen auf 0° ausgeschiedenen Kristalle wurden an Kieselgel mit Cyclohexan chromatographiert und zweimal aus Cyclohexan/Petroläther (40–55°) umkristallisiert. 1.313 g (44% d. Th.) orangefarbene Stäbchen vom Schmp. 71°. Zur Analyse wurde bei 30° i. Hochvak. getrocknet.

Gef. C 58.04 H 6.21 N 16.82

2-Nitro-3-N-dimethyl-acetanilid: Aus 0.435 g *Amin* erhielt man wie oben 465 mg (85% d. Th.) fast farblose Kristalle vom Schmp. 90°.

Gef. C 57.74 H 5.88 N 13.50

2-Nitro-3.6-N-trimethyl-anilin: 1.798 g *2.3-Dinitro-1.4-dimethyl-benzol* erhitzte man mit 20 ccm 33-proz. *Methylamin* im Bombenrohr 12 Stdn. auf 150°, schüttelte den erkalteten Rohrinhalt mit Benzol aus und chromatographierte den Rückstand des abgedampften Extraktes mit Cyclohexan/Benzol (9:1) an Kieselgel. Die orangefarbene Hauptzone lieferte beim Abdampfen und Destillieren bei 115°/2 Torr 1.490 g (95% d. Th.) eines hellroten Öles; n_D^{20} 1.5728.

$C_9H_{12}N_2O_2$ (180.2) Ber. C 59.98 H 6.71 N 15.55 Gef. C 60.20 H 6.81 N 15.75

2-Nitro-3.6-N-trimethyl-acetanilid: Aus 465 mg *Amin* erhielt man wie oben nach Destillation bei 95° i. Hochvak. und Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan 247 mg, (43% d. Th.) fast farblose Stäbchen vom Schmp. 66–67°.

$C_{11}H_{14}N_2O_3$ (222.2) Ber. C 59.45 H 6.35 N 12.60 Gef. C 59.64 H 6.30 N 12.66

2-Methoxy-3-nitro-1.4-dimethyl-benzol: 10.00 g *2-Hydroxy-3-nitro-1.4-dimethyl-benzol* wurden in 50 ccm Aceton mit 11.34 g *Dimethylsulfat* und 22.80 g trockenem Kaliumcarbonat 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, das Aceton verdampft und der Rückstand mit Wasser und Benzol aufgenommen. Aus der Benzolphase erhielt man durch Destillation 10.25 g (95.5% d. Th.) hellgelbes Öl vom Sdp.₁₂ 132°; n_D^{20} 1.5185.

$C_9H_{11}NO_3$ (181.2) Ber. C 59.66 H 6.12 N 7.73 Gef. C 59.83 H 6.21 N 7.82