

Helmut Sieper

Über die Nitrosierung aromatischer Amine mit Diphenyl-nitrosamin

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft mbH, Schloss Birlinghoven/Siegbach

(Eingegangen am 21. November 1966)

An zahlreichen Beispielen wird die präparative Einsatzmöglichkeit von Diphenylnitrosamin für die Nitrosierung primärer aromatischer Amine belegt. In guten Ausbeuten werden aus *o*- oder *peri*-Diaminen der Benzol- und Naphthalinreihe kondensierte Triazole bzw. Triazine (2–7), aus geeigneten Monaminen unter Stickstoffabspaltung Derivate des Phenanthrens (8), Carbazols (9) und Benzacridins (10) erhalten.

Für die Diazotierung aromatischer Amine werden im allgemeinen nitrose Gase, salpetrige Säure, deren Anhydrid, Halogenid oder Alkylester¹⁾, für spezielle Zwecke auch Nitrosamide²⁾ verwendet. Das einzige uns bekannte Beispiel einer Nitrosierungsreaktion mit einem Nitrosamin ist die Bildung von Diazoaminobenzol und 4,4'-Dimethyl-diazoaminobenzol durch trockenes Erhitzen von Diphenylnitrosamin mit Anilin bzw. *p*-Toluidin³⁾. Es war jedoch denkbar, daß ein Nitrosamin unter geeigneten Reaktionsbedingungen in Umkehrung seiner Synthese aus einem sek. Amin und salpetriger Säure die Nitrosogruppe definiert auf ein Amin übertragen kann. Folgereaktionen mit geeigneten Reaktionspartnern sollten zu den gleichen stabilen Endprodukten führen wie die Reaktionen mit salpetriger Säure selbst. Die präparative Einsatzmöglichkeit von Nitrosaminen wurde zunächst an aromatischen Diaminen geprüft.

1. Synthese kondensierter Triazole und Triazine

o- und *peri*-Diamine der Benzol- und Naphthalinreihe gehen bei der Diazotierung mit Natriumnitrit in saurer Lösung in Triazole bzw. Triazine über⁴⁾.

Die Ausbeuten sind nicht immer zufriedenstellend. 1,8-Diamino-naphthalin liefert nur 47% *peri*-Naphthotriazin⁵⁾, 4,5-Diamino-1,2-dimethyl-benzol nur 54% 5,6-Dimethyl-benzo-

1) Eine vorzügliche Übersicht gibt H. Zollinger, Diazo and Azo Chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, London 1961, sowie K. H. Saunders, The Aromatic Diazo-Compounds and their Technical Applications, 2nd Edit., Arnold u. Co., London 1949.

2) R. Huisgen und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. 601, 21 (1956), und vorhergehende Mitteilungen von R. Huisgen; E. Bamberger, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 914 (1894); E. Bamberger und J. Müller, Liebigs Ann. Chem. 313, 97 (1900).

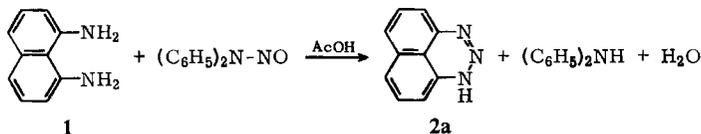
3) O. N. Witt, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 1309 (1877).

4) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/3, S. 39 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

5) H. Waldmann und St. Back, Liebigs Ann. Chem. 545, 52 (1940).

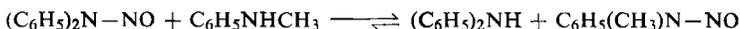
triazol⁶⁾. Die geringen Ausbeuten sind auf die Instabilität der gebildeten Reaktionsprodukte gegen Oxydation zurückzuführen, die in wäßriger Phase durch überschüssige salpetrige Säure leicht eintreten kann.

Erhitzte man eine benzolische Lösung von 1.8-Diamino-naphthalin (**1**) mit 1 Äquiv. Diphenylnitrosamin und Eisessig $\frac{1}{2}$ Stde. auf 75° , so kristallisierte beim Abkühlen in 97-proz. Ausbeute das rote 1*H*-Naphtho[1.8-*de*]triazin („*peri*-Naphthotriazin“) (**2a**). Durch Destillation der Mutterlauge wurde eine dem eingesetzten Nitrosamin äquiv. Menge Diphenylamin erhalten. Die Reaktion findet also nach folgender Bruttogleichung statt:



Wurde Diphenylnitrosamin durch ein anderes Diaryl-, z. B. Ditolylnitrosamin, ersetzt, so entstand **2a** in gleich guter Ausbeute. Dagegen konnten mit Alkylarylnitrosamin (Methylphenylnitrosamin), Dialkylnitrosaminen (Diäthylnitrosamin, *N*-Nitrosopiperidin) oder Nitrosamiden (*N*-Nitroso-*N*-methyl-harnstoff, *N*-Nitroso-*p*-toluol-sulfonamid) auch unter veränderten Reaktionsbedingungen nur geringe Mengen des Triazins neben anderen farbigen Produkten erhalten werden.

Die der Nitrosierung vorausgehende Dissoziation der N—NO-Bindung wird unter obigen Bedingungen in der Reihenfolge Dialkylnitrosamin, Alkylarylnitrosamin, Diarylnitrosamin erleichtert. Der Beweis wurde durch folgenden Versuch erbracht: Erhitzte man in benzolischer Lösung Diphenylnitrosamin mit 1 Äquiv. Methylanilin und Eisessig, so fand in einer Gleichgewichtsreaktion eine Umnitrosierung statt:



Eine gaschromatographische Analyse des Gleichgewichtsgemisches ergab 83% *N*-Nitroso-methylanilin. Setzte man anstelle des Methylanilins Piperidin ein, so betrug der nitrosierte Anteil 96%. Diese Ergebnisse ließen sich durch Einstellen des Gleichgewichts von der rechten Seite her bestätigen.

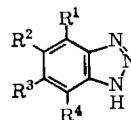
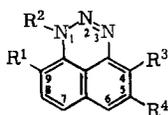
Der Ringschluß zu **2a** benötigt eine Säure, deren *pK*-Wert (in Wasser) den der Ameisensäure nicht unterschreiten darf. Mineralsäuren führen zu sofortiger Zersetzung des Nitrosamins unter Abgabe nitroser Gase. Für die Erzielung optimaler Ausbeuten ist mindestens 1 Äquiv. Säure erforderlich, obwohl die Reaktion — allerdings sehr langsam — auch mit katalytischen Mengen Säure abläuft.

An den Beispielen **2–7** wurde die allgemeine Anwendbarkeit von Diphenylnitrosamin zur ringschließenden Nitrosierung geeigneter Diamine bewiesen.

Das 4.5-Dimethyl-1*H*-naphtho[1.8-*de*]triazin (**2b**) wurde erstmalig dargestellt.

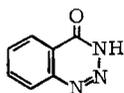
Die Ausbeuten liegen gleich hoch oder höher als die der Literatur. Weitere Vorteile des Verfahrens liegen in der Reinheit und der leichten Aufarbeitung des Reaktionsproduktes. Die Isolierung ist besonders einfach, wenn die Reaktion in einem Lösungsmittel durchgeführt wird, in dem die Ausgangsverbindungen und Diphenylamin gut löslich sind, das Produkt jedoch schwer löslich ist.

⁶⁾ G. W. E. Plaut, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5801 (1954).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
2a	H	H	H	H
b	H	H	CH ₃	CH ₃
c	CH ₃	H	CH ₃	H
d	H	C ₆ H ₅	H	H
e	H	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2.4)	H	H

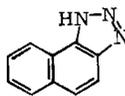
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
3a	H	H	H	H
b	H	CH ₃	CH ₃	H
c	Cl	Cl	Cl	Cl
d	H	NO ₂	H	H



4



5



6

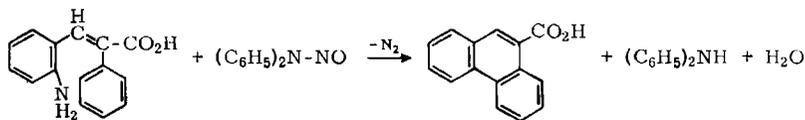
7a: R = C₆H₅b: R = C₆H₃(NO₂)₂-(2.4)

2. Internucleare Cyclisierung (Modifizierung der Pschorr-Reaktion)

Die als Pschorr-Reaktion⁷⁾ bekannte Synthese der Phenanthren-carbonsäure-(9) (**8**) besteht in der Zersetzung des Diazoniumsalzes der *o*-Amino- α -phenyl-zimtsäure in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Kupferpulver, wobei unter Abgabe von Stickstoff internucleare Cyclisierung eintritt.

Die Pschorr-Reaktion wurde verschiedentlich modifiziert: Diazotierung in 15-proz. Salzsäure mit Amylnitrit und anschließende Zugabe von Kupferpulver⁸⁾; Zersetzung des Diazoniumsalzes in alkalischer Lösung⁹⁾; Zersetzung ohne Kupferpulver im Wasserbad¹⁰⁾. Eine weitere Arbeit berichtet über die Zersetzung von Derivaten der α -Phenyl-zimtsäure, die anstelle der Diazoniumgruppe die Dimethyltriazin- oder die *N*-Nitroso-acetaminogruppe tragen¹¹⁾.

Eine neue Variante bot die Nitrosierung von *o*-Amino- α -phenyl-zimtsäure mit 1 Äquiv. Diphenylnitrosamin beim Erhitzen in Eisessig auf 50° nach Zugabe von Gattermann-Kupfer¹²⁾. Nach Stickstoff-Freisetzung wurden 76% **8** isoliert.



8

Ohne Kupferpulver begann die Zersetzung erst bei wesentlich höheren Temperaturen. Versuche, auf analoge Weise *o*-Amino-diphenylmethan in Fluoren¹³⁾, *o*-Amino-

7) R. Pschorr, Ber. deutsch. chem. Ges. **29**, 496 (1896).

8) R. Pschorr, Ber. deutsch. chem. Ges. **39**, 3106, 3128 (1906).

9) F. DeTar und S. V. Sagmanli, J. Amer. chem. Soc. **72**, 965 (1950).

10) P. Nylén, Ber. deutsch. chem. Ges. **53**, 158 (1920).

11) D. H. Hey und J. M. Osbond, J. chem. Soc. [London] **1949**, 3164.

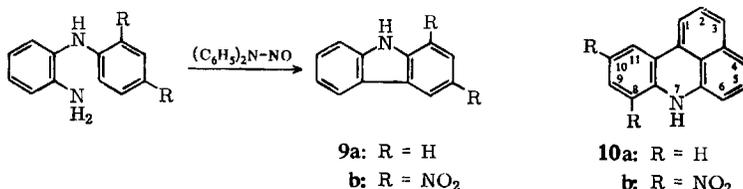
12) L. Gattermann, Ber. deutsch. chem. Ges. **23**, 1218 (1890).

13) D. H. Hey und R. D. Mulley, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2276.

benzophenon⁹⁾ in Fluorenon und *o*-Amino-diphenylthioäther in Diphenylensulfid⁹⁾ überzuführen, blieben erfolglos.

Eine der Pschorr-Synthese verwandte Reaktion ist die Diazotierung *N*-Aryl-substituierter aromatischer *o*-Diamine zu kondensierten Aryltriazen und ihre anschließende Pyrolyse zu 5- oder 6-gliedrigen cyclischen Aminen. So erhält man aus *N*-Phenyl-*o*-phenylendiamin Carbazol (**9a**)¹⁴⁾ und aus *N*-Phenyl-naphthylendiamin-(1.8) 7*H*-Benz[*k*]acridin (**10a**)⁵⁾.

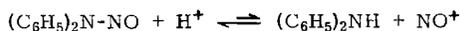
Wir fanden, daß mit Diphenylnitrosamin in einem geeigneten Medium die Nitrosierung des Amins und die Stickstoffabspaltung ohne Isolierung des Triazols bzw. Triazins durchgeführt werden kann.



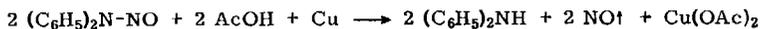
Die Reaktion läßt sich so führen, daß entweder ausschließlich das Triazol bzw. Triazin, oder aber das entsprechende Carbazol bzw. Benzacridin entsteht (vgl. **2d** mit **10a**, **2e** mit **10b**, **7a** mit **9a** und **7b** mit **9b**).

3. Deutung der Reaktionen mit Diphenylnitrosamin

Was sich bei der Diazotierung von Aminen mit salpetriger Säure in wäbr. Lösung abspielt, ist durch kinetische Untersuchungen¹⁵⁾ weitgehend geklärt. Über analoge Reaktionen in nicht wäbr. Phase ist kaum etwas bekannt. *Seel*¹⁶⁾ kam zu der Feststellung, daß die Mehrzahl der bekannten Nitrosierungen mittelbar oder unmittelbar über das NO⁺ (Nitrosonium-Ion) abläuft. Legt man diese Anschauung auch der Nitrosierung mit Diphenylnitrosamin zugrunde, so kann man zu folgender Deutung kommen: Das Nitrosamin steht in schwach essigsaurer organischer Lösung im Gleichgewicht mit sehr wenig Diphenylamin und dem Nitrosonium-Ion. Das Nitrosonium-Ion greift unmittelbar oder als Nitrosylacetat elektrophil am Amin-Stickstoff an.



Für das Bestehen eines Gleichgewichts spricht auch folgendes Ergebnis: Ließ man bei 50° Gattermann-Kupfer auf eine Lösung von Diphenylnitrosamin in Eisessig einwirken, so entstanden Diphenylamin, Stickoxid und Kupfer(II)-acetat. Eine quantitat. Bestimmung aller Reaktionsprodukte ergab folgende Bruttogleichung:



¹⁴⁾ C. Graebe und F. Ullmann, Liebigs Ann. Chem. **291**, 16 (1896).

¹⁵⁾ E. D. Hughes, C. K. Ingold und J. H. Ridd, J. chem. Soc. [London] **65**, 77 (1958); J. H. Ridd, Quart. Rev. [chem. Soc., London] **15**, 418 (1961).

¹⁶⁾ F. Seel, Angew. Chem. **68**, 272 (1956).

Auch hier nehmen wir eine saure Spaltung des Nitrosamins zum Diphenylamin und Nitrosonium-Ion an. Letzteres wird durch Reduktion mit Kupfer zu gasförmigem NO laufend aus dem Gleichgewicht entfernt. Bei gleichartigen Versuchen mit Alkylaryl- und mit Dialkylnitrosaminen in Eisessig konnte bei 50° keine, bei Rückflußtemperatur eine nur geringe Entwicklung nitroser Gase beobachtet werden.

Die leichte Zersetzung des Diphenylnitrosamins an Kupfer läuft als Nebenreaktion auch bei der Synthese von **8** ab, wodurch die nicht quantitativ. Umsetzung verständlich wird.

Die Ergebnisse zeigen, daß Diphenylnitrosamin den schon bekannten Nitrosierungsreagentien an die Seite gestellt werden kann.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Frau A. Thie und H. Blankenburg)

Ausgangsverbindungen

Diphenylnitrosamin¹⁷⁾ und Di-*p*-tolylnitrosamin¹⁸⁾ wurden durch Nitrosierung von Diphenylamin bzw. Di-*p*-tolylamin mit salpetriger Säure erhalten. Diphenylnitrosamin war noch nach Monaten unverändert, wenn es bei 0° aufbewahrt wurde. 1.8-Diamino-naphthalin (**1**), *o*-Phenylendiamin, 4-Nitro-1.2-diamino-benzol, 2.3-Diamino-pyridin, 1.2-Diamino-naphthalin und *o*-Amino-diphenylamin sind handelsübliche Produkte, die sorgfältig gereinigt wurden. 1.8-Diamino-2.3-dimethyl-naphthalin¹⁹⁾, 1.8-Diamino-2.7-dimethyl-naphthalin¹⁹⁾ und 1.2-Diamino-4.5-dimethyl-benzol²⁰⁾ wurden durch Dinitrierung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe und anschließende Reduktion erhalten. *N*-Phenyl-naphthylendiamin-(1.8) wurde aus 1.8-Diamino-naphthalin (**1**) und Anilin⁵⁾, *N*-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) aus **1** und 2.4-Dinitro-chlorbenzol⁵⁾, 2.4-Dinitro-2'-amino-diphenylamin aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol²¹⁾ und *o*-Phenylendiamin dargestellt. 1.2.3.4-Tetrachlor-5.6-diamino-benzol war durch Chlorierung von 5-Chlor-benzotriazol²²⁾ und anschließender Zinkstaubdestillation²³⁾, *trans-o*-Amino- α -phenyl-zimtsäure durch Perkin-Kondensation von Phenylelessigsäure mit *o*-Nitro-benzaldehyd²⁴⁾ und Schwefelwasserstoffreduktion¹¹⁾ der entstandenen Nitroverbindung zugänglich.

Zersetzung von Diphenylnitrosamin an Gattermann-Kupfer: Eine Lösung von 3.96 g (20 mMol) *Diphenylnitrosamin* in 30 ccm Eisessig wird nach Zugabe von ca. 1 g frisch hergestelltem *Gattermann-Kupfer*¹²⁾ auf 50° erwärmt. Es entwickeln sich in 20 Min. 470 ccm (ber. 480 ccm) NO. Nach Abkühlen auf 20° werden das ausgefallene Kupferacetat und unverändertes Kupfer abgesaugt. Das Kupferacetat wird durch Digerieren mit kaltem Eisessig vom Kupfer abgetrennt und durch Einengen abgeschieden: 1.90 g (ber. 1.82 g). Durch Elektrolyse in 2*n* H₂SO₄ bei 2 V Klemmenspannung werden aus 453.2 mg Kupferacetat 154.8 mg (98 %) Kupfer erhalten. Die Mutterlauge wird zur Trockne eingedampft und i. Vak. destilliert: 3.20 g (95 %) *Diphenylamin* mit Schmp. und Misch-Schmp. 53°.

17) A. Lehmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 1022 (1900).

18) A. Lehne, Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 1544 (1880).

19) D. Klamann und U. Krämer, Chem. Ber. **93**, 2316 (1960).

20) E. Noelting, A. Braun und G. Thesmar, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 2242 (1901).

21) W. Borsche und D. Rantscheff, Liebigs Ann. Chem. **379**, 152 (1911).

22) R. H. Wiley, K. H. Hussung und J. Moffat, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5105 (1955).

23) *Fisons Pest Control Ltd.*, Belg. Pat. 621454, C. A. **59**, 9882 d (1963).

24) *Org. Syntheses*, Coll. Vol. **4**, S. 730, J. Wiley and Sons Inc., New York, London 1963.

Nitrosierung sekundärer Amine mit Diphenylnitrosamin

a) *Methylanilin*: 1) 1.98 g (10 mMol) *Diphenylnitrosamin* und 1.07 g (10 mMol) *Methylanilin* werden in 10 ccm Benzol mit 0.6 g *Eisessig* 2 Stdn. im 80°-Bad erhitzt. Im Abstand von 10 Min. werden Proben entnommen und gaschromatographisch untersucht. Das stationäre Gleichgewicht hat sich nach 55 Min. eingestellt. Nach 2 Stdn. wird auf 20° abgekühlt und im Meßkolben auf 20 ccm aufgefüllt. 10 µl werden in einem F. u. M.-Gaschromatographen, Modell 720, mit Integrator, chromatographiert (Länge der Säule 6', Durchmesser 1/8'', 10% Apiezon L auf Chromosorb W). Das Chromatogramm wird mit Hilfe einer Vergleichslösung aus 1.07 g (10 mMol) *Methylanilin*, 1.36 g (10 mMol) *N-Nitroso-methylanilin* und 0.6 g *Eisessig*, aufgefüllt auf 20 ccm mit Benzol, quantitativ ausgewertet. Es werden 83% *N-Nitroso-methylanilin* und 17% *Methylanilin* gemessen.

Anmerkung: *Diphenylnitrosamin* geht während der Chromatographie teilweise in *Diphenylamin* über. Deshalb führt eine Auswertung der von *Diphenylamin* gegebenen Flächenpeaks zu falschen Ergebnissen. Dagegen sind *N-Nitroso-methylanilin* und *N-Nitroso-piperidin* unzersetzt chromatographierbar.

2) 1.36 g (10 mMol) *N-Nitroso-methylanilin*, 1.69 g (10 mMol) *Diphenylamin* und 0.6 g *Eisessig* läßt man unter sonst gleichen Bedingungen miteinander reagieren. Eine gaschromatographische Bestimmung ergibt 88% *N-Nitroso-methylanilin* und 14% *Methylanilin*.

b) *Piperidin*: 1) 1.98 g (10 mMol) *Diphenylnitrosamin*, 0.85 g (10 mMol) *Piperidin* und 0.6 g *Eisessig* in 10 ccm Benzol läßt man wie unter a) reagieren. Eine gaschromatograph. Bestimmung ergibt 96% *N-Nitroso-piperidin* und 2% *Piperidin*.

2) 1.14 g (10 mMol) *N-Nitroso-piperidin*, 1.69 g (10 mMol) *Diphenylamin* und 0.6 g *Eisessig* in 10 ccm Benzol werden wie vorher 2 Stdn. auf 80° erwärmt und gaschromatographisch untersucht: 96% *N-Nitroso-piperidin* und 3% *Piperidin*.

Reaktionen aromatischer Amine mit Diphenylnitrosamin

Allgemeines: Im einfachsten Fall kristallisiert das Triazin bzw. Triazol schon aus der Reaktionsmischung oder beim Abkühlen oder Einengen der Lösung analysenrein aus, während *Diarylamin* in Lösung bleibt. In anderen Fällen kann man das Lösungsmittel abdestillieren, verbleibende Reste Säure und Reaktionswasser durch azeotrope Destillation, etwa mit Benzol, entfernen und das Produkt kristallisieren. Das niedrig schmelzende *Diphenylamin* kristallisiert im allgemeinen nicht mit aus. Nach Absaugen und Waschen sind die Kristalle in vielen Fällen rein. Die Mutterlauge kann durch Destillation auf *Diphenylamin* aufgearbeitet und dieses wieder zu *Diphenylnitrosamin* nitrosiert werden.

1H-Naphtho[1.8-de]triazin (2a)

a) Zu einer Lösung von 15.8 g (100 mMol) frisch dest. *1.8-Diamino-naphthalin* (1) in 100 ccm Benzol werden 6.3 g *Eisessig* und eine Lösung von 19.8 g (100 mMol) *Diphenylnitrosamin* in 100 ccm Benzol gegeben. Die Lösung wird 25 Min. auf 75° erhitzt. Schon nach wenigen Min. färbt sich die Lösung rot, und glänzende hellrote Nadelchen scheiden sich ab. Man kühlt auf 0° und saugt scharf ab, wäscht mit wenig Benzol säurefrei und trocknet: 16.4 g (97%), Schmp. 260–263°, ab 252° Zers. (Lit.-Schmp.⁵⁾: 236–237°, Zers.).

C₁₀H₇N₃ (169.2) Ber. C 70.99 H 4.17 N 24.84 Gef. C 71.31 H 4.28 N 24.63

b) Unter sonst gleichen Bedingungen werden statt mit *Essigsäure* mit einer äquimolaren Menge *Benzoessäure* 91%, mit *Propionsäure* 91.4% des *Naphthotriazins* erhalten.

c) Mit *Di-p-tolylnitrosamin* an Stelle von *Diphenylnitrosamin* und 1 Äquiv. *Essigsäure* werden 95% **2a** erhalten.

4.5-Dimethyl-1H-naphtho[1.8-de]triazin (2b): Eine Lösung von 4.65 g (25 mMol) *1.8-Diamino-2.3-dimethyl-naphthalin*, 4.95 g (25 mMol) *Diphenylnitrosamin* und 25 mMol *Eisessig* in 150 ccm Benzol wird 15 Min. unter Rühren auf 75° erwärmt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, wobei sich ein kristallines Produkt aus dem öligen Rückstand abscheidet. Nach Digerieren mit Cyclohexan wird abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert: 3.95 g (80%) rote Prismen vom Schmp. 196–200° (Zers. unter Gasentwicklung).

UV (Methylenchlorid): λ_{\max} 460, 336, 300, 288, 234 m μ (log ϵ = 2.89, 3.97, 3.71, 3.68, 4.60).

C₁₂H₁₁N₃ (197.2) Ber. C 73.07 H 5.62 N 21.31 Gef. C 73.04 H 5.48 N 21.65

4.9-Dimethyl-1H-naphtho[1.8-de]triazin (2c): 3.72 g (20 mMol) *1.8-Diamino-2.7-dimethyl-naphthalin* und 3.96 g (20 mMol) *Diphenylnitrosamin* in 50 ccm *Eisessig* werden 30 Min. unter Rühren auf 70° erhitzt. Dann wird zur Trockne eingedampft und wie vorstehend aufgearbeitet. 3.31 g (84%, Lit.²⁵): 78%) leuchtend rote Stäbchen. Schmp. und Misch-Schmp.²⁵) 206–208° (aus Nitromethan).

C₁₂H₁₁N₃ (197.2) Ber. C 73.07 H 5.62 N 21.31 Gef. C 73.11 H 5.54 N 21.23

1-Phenyl-1H-naphtho[1.8-de]triazin (2d): Eine Lösung von 70.3 g (300 mMol) *N-Phenyl-naphthylendiamin-(1.8)*, 60.0 g (300 mMol) *Diphenylnitrosamin* und 21.0 g *Eisessig* in 1.2 l Benzol wird unter Rühren 25 Min. auf 75° erhitzt. Lösungsmittel und Reaktionswasser werden entfernt und der ölige Rückstand durch Animpfen zur Kristallisation gebracht. Nach Absaugen wird mehrmals mit wenig kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 60.0 g (81%, Lit.⁵): 48%), Schmp. und Misch-Schmp.⁵) 131–133° (Lit.-Schmp.⁵): 134°).

C₁₆H₁₁N₃ (245.3) Ber. C 78.35 H 4.52 N 17.13 Gef. C 78.70 H 4.61 N 17.11

1-[2.4-Dinitro-phenyl]-1H-naphtho[1.8-de]triazin (2e): 1.62 g (5 mMol) *N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8)*, 0.99 g (5 mMol) *Diphenylnitrosamin* und 0.32 g *Eisessig* werden in 10 ccm Dioxan unter Rühren 1/2 Stde. auf 75° erhitzt. Zur Ausfällung des Triazins wird auf 0° abgekühlt und mit 50 ccm Wasser versetzt. Der Niederschlag wird mit Wasser, dann mit Methanol säurefrei gewaschen. Ausb. 1.177 g (70%, Lit.⁵): 72%). Schmp. 167–170° (Zers.) (Lit.-Schmp.⁵): 163°, Zers.).

C₁₆H₉N₅O₄ (355.3) Ber. C 57.31 H 2.71 N 20.89 Gef. C 57.33 H 3.03 N 20.84

4-Oxo-3.4-dihydro-1.2.3-benzotriazin (4): Eine Lösung von 2.72 g (20 mMol) *o-Amino-benzamid* und 3.96 g (20 mMol) *Diphenylnitrosamin* in 50 ccm *Eisessig* wird unter Rühren 35 Min. auf 70° erhitzt. Lösungsmittel und Reaktionswasser werden entfernt; aus 20 ccm Benzol scheidet sich ein olivgrünes Produkt kristallin ab. Ausb. 2.38 g (81%). Schmp. 220° (Zers.) (Lit.-Schmp.²⁶): 211–212°, Zers.).

C₇H₅N₃O (147.1) Ber. C 57.14 H 3.43 N 28.56 Gef. C 57.32 H 3.76 N 28.54

1H-Benzotriazol (3a): Eine Lösung von 10.8 g (100 mMol) *o-Phenylendiamin* und 19.8 g (100 mMol) *Diphenylnitrosamin* in 250 ccm *Eisessig* wird 35 Min. unter Rühren auf 70° erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Restwassers wird der schmierige Rückstand durch Animpfen zur Kristallisation gebracht. Das hellgelbe Kristallinat wird von anhaftendem Öl abgepreßt und mit wenig Benzol gewaschen: 11.7 g (98%, Lit.²⁷): 75%). Schmp. und Misch-Schmp.²⁷) 100° (aus Benzol); Lit.-Schmp.²⁷): 96–97°.

C₆H₅N₃ (119.1) Ber. C 60.49 H 4.23 N 35.28 Gef. C 60.71 H 4.04 N 35.26

²⁵) P. Tavs, H. Sieper und H. Beecken, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁶) A. Weddige und H. Finger, J. prakt. Chem. [2] 35, 262 (1887); H. Finger, ebenda 37, 431 (1888).

²⁷) Org. Syntheses, Coll. Vol. 3, S. 106, J. Wiley and Sons Inc., New York, London 1963.

5.6-Dimethyl-1H-benzotriazol (3b): Eine Lösung von 2.72 g (20 mMol) *1.2-Diamino-4.5-dimethyl-benzol* und 3.96 g (20 mMol) *Diphenylnitrosamin* in 50 ccm *Eisessig* wird 1 Stde. auf 75° erhitzt. Lösungsmittel und Restwasser werden entfernt; aus 30 ccm Benzol kommen 2.14 g fast farblose Kristalle (93%, Lit.⁶⁾: 54%). Schmp. und Misch-Schmp.⁶⁾ 156–157°; Lit.-Schmp.⁶⁾: 156–157°.

$C_8H_9N_3$ (147.2) Ber. C 65.28 H 6.16 N 28.55 Gef. C 64.14 H 6.30 N 28.71

4.5.6.7-Tetrachlor-1H-benzotriazol (3c): Eine Lösung von 2.46 g (10 mMol) *1.2.3.4-Tetrachlor-5.6-diamino-benzol*, 1.98 g (10 mMol) *Diphenylnitrosamin* und 0.62 g *Eisessig* in 60 ccm Benzol wird 20 Min. auf 75° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20° fällt ein fleischfarbenes Kristallinat aus, das abgesaugt, mit wenig Benzol gewaschen und getrocknet wird: 2.15 g (84%) mit Schmp. und Misch-Schmp.²²⁾ 260–262°; Lit.-Schmp.²²⁾: 256–260°.

$C_6HCl_4N_3$ (256.9) Ber. C 28.05 H 0.39 N 16.36 Gef. C 28.31 H 0.34 N 16.52

5-Nitro-1H-benzotriazol (3d): Rührt man 3.96 g (20 mMol) *Diphenylnitrosamin* in 50 ccm *Eisessig* mit 3.06 g (20 mMol) *4-Nitro-1.2-diamino-benzol* 35 Min. bei 75°, so erzielt man eine klare Lösung, die soweit als möglich eingengt wird. Aus 20 ccm Benzol Ausb. 2.91 g (89%), gelbe Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp.²⁸⁾ 212° (aus Wasser); Lit.-Schmp.²⁸⁾: 211°.

$C_6H_4N_4O_2$ (164.1) Ber. C 43.91 H 2.46 N 34.14 Gef. C 44.12 H 2.71 N 34.12

1H- ν -Triazolo[4.5-b]pyridin (5): 5.45 g (50 mMol) *2.3-Diamino-pyridin*, 9.91 g (50 mMol) *Diphenylnitrosamin* und 3.15 g *Eisessig* in 50 ccm Äthanol werden 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des Reaktionswassers kocht man mit 50 ccm Petroläther (60–80°) auf und filtriert heiß vom Ungelösten. Der braune Rückstand wird 1 Stde. bei 50° getrocknet, in 100 ccm kochendem Wasser gelöst, mit A-Kohle behandelt und filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich 3.75 g fast farblose Kristalle ab; aus der Mutterlauge weitere 0.52 g, zusammen 71%, (Lit.²⁹⁾: 45%). Schmp. und Misch-Schmp.²⁹⁾ 196° (aus Wasser); Lit.-Schmp.²⁹⁾: 195° (Zers.).

$C_5H_4N_4$ (120.1) Ber. C 49.99 H 3.36 N 46.65 Gef. C 50.10 H 3.46 N 46.82

1H-Naphtho[1.2-d]triazol (6): Eine Lösung von 1.58 g (10 mMol) *1.2-Diamino-naphthalin* und 1.98 g (10 mMol) *Diphenylnitrosamin* in 50 ccm *Eisessig* wird 30 Min. unter Rühren auf 70° erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des Reaktionswassers kristallisiert der Rückstand; nach Waschen mit wenig Benzol 1.5 g (89%, Lit.³⁰⁾: 93%). Schmp. und Misch-Schmp.³⁰⁾ 180°. Lit.-Schmp.³⁰⁾: 175–180°.

$C_{10}H_7N_3$ (169.1) Ber. C 70.99 H 4.17 N 24.85 Gef. C 71.45 H 4.14 N 24.86

1-Phenyl-1H-benzotriazol (7a): Eine Lösung von 1.84 g (10 mMol) *o-Amino-diphenylamin*, 1.98 g (10 mMol) *Diphenylnitrosamin* und 0.6 g *Eisessig* in 40 ccm Benzol wird 1 Stde. auf 75° erhitzt. Der dunkle Rückstand kristallisiert und wird mit wenig Petroläther gewaschen: 1.50 g (76%) mit Schmp. und Misch-Schmp.³¹⁾ 87–88°; Lit.-Schmp.³¹⁾: 89–90°.

$C_{12}H_9N_3$ (195.2) Ber. C 73.83 H 4.65 N 21.53 Gef. C 73.90 H 4.69 N 21.34

1-[2.4-Dinitro-phenyl]-1H-benzotriazol (7b): Eine Lösung von 13.7 g (50 mMol) *2.4-Dinitro-2-amino-diphenylamin* und 9.91 g (50 mMol) *Diphenylnitrosamin* in 250 ccm *Eisessig* wird 1 Stde. auf 80° erhitzt und dann auf 50 ccm eingengt. Bei 20° kristallisiert das Triazol

²⁸⁾ Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. **311**, 290 (1900).

²⁹⁾ A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirsanow, Ber. dtsh. Chem. Ges. **60**, 766 (1927).

³⁰⁾ O. Diels, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 213 (1921).

³¹⁾ M. Schöpf, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1839 (1890).

zusammen mit wenig Diphenylamin aus; letzteres geht beim Waschen mit wenig eiskaltem Äthanol in Lösung. Unter Aufarbeitung der Mutterlauge 12.15 g (85 %) mit Schmp. und Misch-Schmp.²¹⁾ 186—187° (aus Eisessig). Lit.-Schmp.²¹⁾: 186—187°.

$C_{12}H_7N_5O_4$ (285.3) Ber. C 50.53 H 2.47 N 24.56 Gef. C 50.51 H 2.57 N 24.24

Phenanthren-carbonsäure-(9) (8): Eine Lösung von 3.60 g (15 mMol) *trans-2-Amino- α -phenyl-zimtsäure* und 3.50 g (17.5 mMol) *Diphenylnitrosamin* in 40 ccm *Eisessig* wird mit 3 g frisch bereitetem *Gattermann-Kupfer*¹²⁾ 90 Min. auf 50° erwärmt, wobei 320 ccm Stickstoff abgespalten werden. Nach Abkühlen auf 20° wird der blaugrüne Niederschlag abgenutscht und mehrmals mit verd. Ammoniak digeriert, wobei Kupferacetat in Lösung geht. Mit verd. Salzsäure wird **8** gefällt, mit Wasser säurefrei gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp.⁷⁾ 253—255°. Ausb. 2.5 g (76%, Lit.⁷⁾: 93%). Lit.-Schmp.⁷⁾: 250—252°.

$C_{15}H_{10}O_2$ (222.2) Ber. C 81.06 H 4.54 Gef. C 80.72 H 4.75

Carbazol (9a): 2.81 g (15 mMol) *o-Amino-diphenylamin* werden mit 2.97 g (15 mMol) *Diphenylnitrosamin* langsam auf 100° erhitzt, 40 Min. auf dieser Temperatur gehalten und weiter 20 Min. auf 360° aufgeheizt, bis die bei 300° beginnende Stickstoffentwicklung beendet ist. Reaktionswasser und Diphenylamin destillieren dabei über eine kleine Brücke ab. Der violette Rückstand wird mit Benzol nahezu farblos gewaschen und aus Benzol umkristallisiert: 950 mg (37%) mit Schmp. und Misch-Schmp.³²⁾ 243—245°; Lit.-Schmp.³²⁾: 238°.

$C_{12}H_9N$ Ber. C 86.20 H 5.43 N 8.38 Gef. C 86.37 H 5.26 N 8.46

1,3-Dinitro-carbazol (9b): 4.20 g (15 mMol) *2,4-Dinitro-2'-amino-diphenylamin* und 2.97 g (15 mMol) *Diphenylnitrosamin* werden 10 Min. auf 100° und ca. 25 Min. auf 280° erhitzt, bis die Abspaltung von Stickstoff (Beginn bei 250°) beendet ist. Das schmierige Reaktionsgut wird mit 25 ccm Benzol verrührt, das Kristallisat aus Xylol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp.⁵⁾ 268—270°. Ausb. 1.42 g (32%).

$C_{12}H_7N_3O_4$ (257.2) Ber. C 56.03 H 2.74 N 16.34 Gef. C 56.14 H 2.68 N 16.45

7H-Benz[kl]acridin (10a): 4.68 g (20 mMol) *N-Phenyl-naphthylendiamin-(1,8)*, 3.96 g (20 mMol) *Diphenylnitrosamin* und 40 g Naphthalin werden langsam auf 210° erhitzt. Die bei 180° beginnende Stickstoffabspaltung ist nach ca. 5 Min. beendet. Nachdem das Naphthalin durch Wasserdampfdestillation entfernt worden ist, wird der Rückstand mit 1/ Methanol ausgekocht und die Lösung auf 400 ccm eingeengt. Das *Benzacridin* wird durch Zugabe von 300 ccm Wasser ausgefällt, abfiltriert und auf Ton abgepreßt. Nach Umfällen aus Methanol/Wasser oder Aceton/Wasser gelbgrüne Nadeln. Schmp. und Misch-Schmp.⁵⁾ 125°. Ausb. 3.01 g (69%).

$C_{16}H_{11}N$ (217.3) Ber. C 88.45 H 5.10 N 6.45 Gef. C 88.13 H 5.06 N 6.40

8,10-Dinitro-7H-benz[kl]acridin (10b): Eine Lösung von 3.24 g (10 mMol) *N-/2,4-Dinitro-phenyl-naphthylendiamin-(1,8)* und 1.98 g (10 mMol) *Diphenylnitrosamin* in 50 ccm *Eisessig* wird 1 Stde. unter Rühren auf 70° erhitzt. Bei Raumtemp. wird abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen; Schmp. 292—297° (Zers.) (Lit.-Schmp.⁵⁾: 293°, Zers.). Ausb. 2.87 g (93%, Lit.⁵⁾: 44%).

$C_{16}H_9N_3O_4$ (307.3) Ber. C 62.54 H 2.94 N 13.68 Gef. C 62.62 H 2.86 N 13.72

³²⁾ F. Ullmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1697 (1898).