

Peter Welzel

## Die thermische Spaltung einiger Diarylnitrosamine und -nitramine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 24. November 1970)

Die thermische Zersetzung der Nitrosamine **1** und **8** unter Sauerstoff-Ausschluß liefert Diarylamin-Radikale, die miteinander zu **4–7** bzw. **9–11** reagieren. Die Ergebnisse stützen den Radikalmechanismus für die thermische Benzidin-Umlagerung. — Die Nitramine **13**, **14** und **17** gehen beim Erhitzen eine radikalisch ablaufende Nitramin-Umlagerung ein. — Für die Bildung von **2** und **3** bzw. **19** und **20** beim Erhitzen von **1** und **16** in Sauerstoff-Gegenwart wird der in Gl. (1) formulierte Reaktionsweg abgeleitet.

### Thermal Decomposition of Diarylnitrosamines and -nitramines

Thermal decomposition of the nitrosamines **1** and **8** in the absence of oxygen affords diarylamine radicals which form **4–7** and **9–11**, respectively. The results support the radical mechanism for the thermal benzidine rearrangement. — The nitramines **13**, **14** and **17** undergo a thermal nitramine rearrangement. — Heating of **1** and **16** in the presence of oxygen to give **2**, **3** and **19**, **20**, respectively, proceeds as depicted in eqn. (1).

Es ist bekannt, daß Diarylnitrosamine beim Erhitzen in einem unpolaren Lösungsmittel in Gegenwart von Luftsauerstoff Nitro-diarylamine ergeben<sup>1–3</sup>. Der Mechanismus dieser bei gleichzeitiger Oxydation ablaufenden Umlagerung wurde bisher nicht untersucht. Eine Deutung für die Bildung von 3- und 6-Nitro-4-methyl-1-isopropyl-carbazol beim Umkristallisieren von 9-Nitroso-4-methyl-1-isopropyl-carbazol aus Petroläther in Gegenwart von Spuren Eisessig gaben aber *Drake et al.*<sup>2,4</sup>, die annehmen, daß die 9-Nitroso-Verbindung zunächst in einer *Fischer-Hepp*-Umlagerung in das 3- und 6-Isomere übergeht, die anschließend zum 3- und 6-Nitro-Derivat oxydiert werden. Gründe für das Abfließen der Oxydation unter derart milden Bedingungen wurden nicht angegeben.

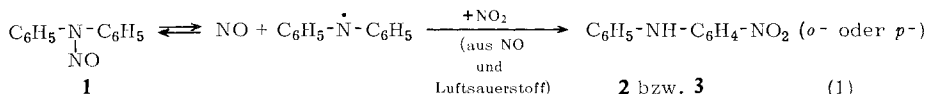
Die genannten Reaktionsbedingungen schienen uns jedoch eher radikalische Prozesse zu begünstigen: Einleitende homolytische Spaltung der Nitrosamine in Diarylamin-Radikale und NO, Oxydation des letzteren zu NO<sub>2</sub> und anschließende radikalische Rekombination zu den Nitro-diarylaminen würde die Produktbildung zwanglos erklären. Dies ist in Gl. (1) am Beispiel des Diphenylnitrosamins (**1**) formuliert.

<sup>1</sup> *A. C. Geale, J. M. Linell und M. L. Tomlinson, J. chem. Soc. [London] 1956, 1125; dort ältere Lit.*

<sup>2</sup> *N. L. Drake, H. J. S. Winkler, Ch. M. Kraebel und T. D. Smith, J. org. Chemistry 27, 1026 (1962).*

<sup>3</sup> Vgl. auch *H. Wieland und H. Lecher, Liebigs Ann. Chem. 392, 156 (1912), und zwar S. 160, 182.*

<sup>4</sup> Eine analoge Erklärung ist bereits von *Wieland* gegeben worden<sup>3</sup>).

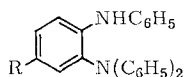
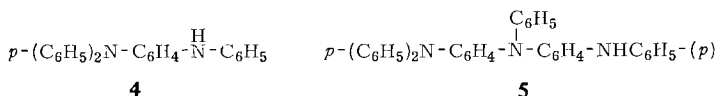


Für einen solchen Verlauf spricht, daß die Abfangreaktion von Diarylnitrosamin-Radikalen mit NO zu Nitrosaminen bei höherer Temperatur rückläufig ist, wobei das NO quantitativ zurückerhalten werden kann<sup>5)</sup>. Nach rascher Oxydation des NO zu NO<sub>2</sub>, wie sie bei thermischen und photochemischen Spaltreaktionen aliphatischer Nitrosamine in Gegenwart von Sauerstoff beobachtet worden ist<sup>6,7)</sup>, könnte die Reaktion wie eine thermische Nitramin-Umlagerung sekundärer aromatischer Nitramine<sup>8)</sup> weiterlaufen. Bei dieser löst sich die NO<sub>2</sub>-Gruppe nach *Barnes* und *Hickinbottom*<sup>9)</sup> radikalisch vom Stickstoff und wandert intermolekular in die *o*- und *p*-Stellung des aromatischen Kerns.

Zur Prüfung dieser Hypothese haben wir einige Diarylnitrosamine und -nitramine, über deren Reaktionsverhalten beim Erhitzen Genaueres nicht bekannt war, thermolytisch und die Reaktionsprodukte analysiert.

### Thermische Spaltung der Nitrosamine **1** und **8** unter Sauerstoff-Ausschluß

Dünnschichtchromatographisch wurde nachgewiesen, daß Diphenylnitrosamin (**1**) beim Erhitzen in siedendem Chlorbenzol in einer Stickstoff-Atmosphäre dieselben Reaktionsprodukte ergibt wie Tetraphenylhydrazin<sup>10)</sup>. Auf eine vollständige Auftrennung der Mischung wurde verzichtet; lediglich die Verbindungen **4**–**7** wurden rein isoliert und ihre Struktur durch Vergleich mit authentischen Proben<sup>10)</sup> gesichert.



**6:** R = H

**7:** R = N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

Tab. 1. Ausbeuten an **4**–**7** bei den thermischen Spaltungen von Tetraphenylhydrazin und Diphenylnitrosamin (**1**)

Ausgangsverbindung	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
Tetraphenylhydrazin <sup>10)</sup>	9.1 %	6.6 %	0.7	1.6 %
Diphenylnitrosamin ( <b>1</b> )	11.6 %	10.4 %	1.6 %	5.1 %

<sup>5)</sup> *H. Wieland*, Liebigs Ann. Chem. **381**, 200 (1911), und zwar S. 211; l. c.<sup>3)</sup>, S. 164; *M. M. Marqueyrol* und *Florentin*, Bull. Soc. chim. France **11**, 804 (1912); *C. K. Cain* und *F. Y. Wiselogle*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1163 (1940).

<sup>6)</sup> *B. L. Korsunskii*, *Yu. G. Afanasenkova* und *F. J. Dubovitskii*, J. physik. Chem. [Moskau] **41**, 1492 (1967), C. A. **68**, 12250y (1968).

<sup>7)</sup> *T. Axenrod* und *G. W. A. Milne*, Tetrahedron [London] **24**, 5775 (1968).

<sup>8)</sup> Zusammenfassend dargestellt in *H. J. Shine*, Aromatic Rearrangements, S. 249, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1967.

<sup>9)</sup> *T. J. Barnes* und *W. J. Hickinbottom*, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2616.

<sup>10)</sup> *P. Welzel*, Chem. Ber. **103**, 1318 (1970).

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, entsprechen sich die Produktzusammensetzungen bei den thermischen Spaltungen von **1** und Tetraphenylhydrazin in der Größenordnung<sup>11)</sup>.

Es zeigt sich, daß **1** — wie alle aromatischen Nitrosamine<sup>15)</sup> — keine radikalische *Fischer-Hepp*-Umlagerung unter Wanderung der NO-Gruppe vom Stickstoff in den aromatischen Ring eingeht. Nach dem einleitenden homolytischen Bindungsbruch wäre zu einer solchen Produktbildung offenbar eine zu hohe Aktivierungsenergie zu überwinden. Vermutlich kann das relativ reaktionsträge NO, das z. B. nicht mehr mit dem Diphenylpikrylhydrazyl reagiert<sup>16)</sup>, noch am Stickstoff des Diphenylamin-Radikals (Nitrosamin-Bildung), nicht aber in der 2- oder 4-Stellung angreifen<sup>17)</sup>, weil die Spindichte des Radikalelektrons am Kohlenstoff wesentlich kleiner als am Stickstoff ist. Dies läßt sich aus ESR-Untersuchungen an substituierten Diphenylamin-<sup>23)</sup> und Phenothiazinyl-Radikalen<sup>24)</sup> abschätzen und geht auch aus einer MO-Berechnung der Radikalelektronen-Dichte im Diphenylamin-Radikal hervor<sup>25)</sup>.

Bei der thermischen Spaltung von **8** werden — wie bei der Oxydation von Di-[naphthyl-(2)]-amin mit Kaliumpermanganat in Aceton<sup>26)</sup> — **9**, **10** und **11** gebildet. Ferner entstehen zwei „Trimere“ von bisher unbekannter Struktur, die drei Dinaphthylamin-

<sup>11)</sup> Die Umlagerungsprodukte **4** und **6** des Tetraphenylhydrazins und die sich davon ableitenden Polymeren, wie **5** und **7**<sup>12)</sup>, konnten jetzt chromatographisch mit den Fraktionen 2–6 (fallender Polymerisationsgrad) aus dem Spaltungsexperiment von *Musso*<sup>13)</sup> verglichen werden, das erstmals die Bildung polymerer Diphenylamine aus Tetraphenylhydrazin gezeigt hat. Es ergab sich, daß die Fraktionen 5 und 6 — in Übereinstimmung mit den früheren Befunden<sup>13)</sup> — vorwiegend **4** und **5** und in geringerer Menge das Tetramere und das Pentamere vom *p*-Semidin-Typ<sup>12)</sup> enthalten und daß in Frakt. 5 auch **6** vorkommt. Die Fraktionen 4 und 3 bestehen überwiegend aus polaren Bestandteilen — so enthält die Frakt. 3 **5** und das *p*-verknüpfte Tetramere und Pentamere<sup>12)</sup>. Die sehr polaren Verbindungen in der Frakt. 2 entsprechen keinem der von uns untersuchten Thermolyseprodukte des Tetraphenylhydrazins<sup>14)</sup>.

<sup>12)</sup> Vgl. I. c. <sup>10)</sup>.

<sup>13)</sup> *H. Musso*, Chem. Ber. **92**, 2881 (1959).

<sup>14)</sup> Wir danken Herrn Prof. *Musso* für die Überlassung seiner Substanzproben.

<sup>15)</sup> *H. Wieland*, Liebigs Ann. Chem. **392**, 127 (1912), und zwar S. 132.

<sup>16)</sup> *St. Goldschmidt* und *K. Renn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 628 (1922).

<sup>17)</sup> Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, daß das NO sich mit den Diarylamin-Radikalen in *reversibler* Reaktion<sup>18)</sup> zu einem *instabilen* chinoiden Addukt vereinigt, und daß dessen Umlagerung zum *o*- und *p*-Nitroso-diarylamin durch Verschiebung eines H-Atoms aus der *o*- bzw. *p*-Position zum Stickstoff unter den Reaktionsbedingungen nicht stattfindet<sup>19)</sup>. Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind im Gange.

<sup>18)</sup> Vgl. dazu auch die Diskussion des Reaktionsverhaltens von NO gegenüber Diphenylpikrylhydrazyl in *A. R. Forrester*, *J. M. Hay* und *R. H. Thomson*, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, S. 151, Academic Press, London 1968.

<sup>19)</sup> Die Verhältnisse würden in diesem Falle genau den bei den Triphenylmethyl-Radikalen beobachteten entsprechen, die sich reversibel zu einem chinoiden Dimeren vereinen<sup>20)</sup>. Dessen Umlagerung zu *p*-Benzhydryl-tetraphenylmethan ist nur in säure- oder basenkatalysierter Reaktion möglich<sup>21, 22)</sup>.

<sup>20)</sup> *H. Lankamp*, *W. Th. Nauta* und *C. Mac Lean*, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 249.

<sup>21)</sup> *R. D. Guthrie* und *G. R. Weisman*, Chem. Commun. **1969**, 1316.

<sup>22)</sup> *H. A. Staab*, *H. Brettschneider* und *H. Brunner*, Chem. Ber. **103**, 1101 (1970).

<sup>23)</sup> *F. A. Neugebauer* und *P. H. H. Fischer*, Chem. Ber. **98**, 844 (1965).

<sup>24)</sup> *B. C. Gilbert*, *P. Hanson*, *R. O. C. Norman* und *B. T. Sutcliffe*, Chem. Commun. **1966**, 161; *C. Jackson* und *D. K. D. Patel*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2255.

<sup>25)</sup> *H. Shizuka*, *M. Kato*, *T. Ochiai*, *K. Matsui* und *T. Morita*, Bull. chem. Soc. Japan **43**, 67 (1970), C. A. **72**, 89543e (1970).

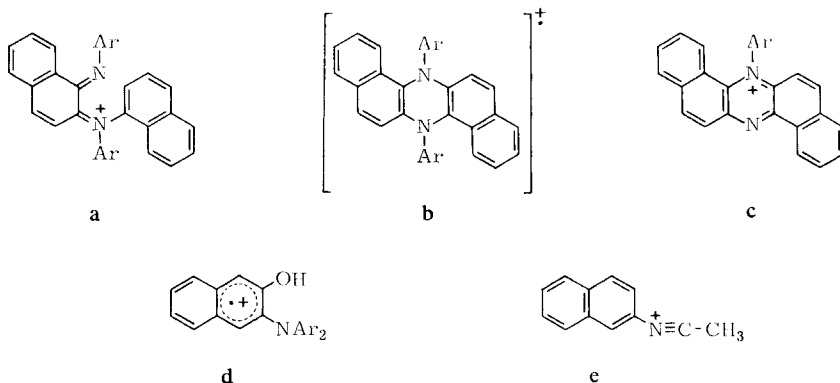
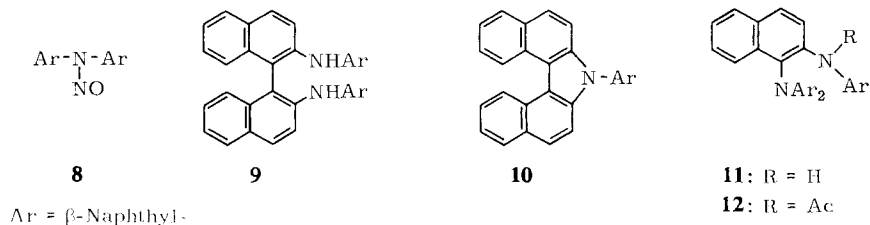
<sup>26)</sup> *R. F. Bridger*, *D. A. Law*, *D. F. Bowman*, *B. S. Middleton* und *K. U. Ingold*, J. org. Chemistry **33**, 4329 (1968).

Einheiten enthalten und offenbar aus **10** oder **11** durch Weiterreaktion mit Dinaphthylamin-Radikalen in der Art hervorgehen, wie dies bei den Diphenylamin-Radikalen diskutiert worden ist<sup>10)</sup>.

Zur Prüfung, ob das Auftreten der Trimeren auf die Spaltung von **8** beschränkt ist, wurde die Oxydation von Di-[naphthyl-(2)]-amin nach *Bridger et al.*<sup>26)</sup> wiederholt: Sie wurden auch unter diesen Bedingungen gebildet.

Die bisher nicht gesicherte Struktur **11** konnte jetzt bewiesen werden<sup>27)</sup>. Wir haben kürzlich die elektronenstoß-induzierte Fragmentierung von **4** und **6** und ihrer Acetylderivate im einzelnen untersucht und dabei charakteristische Fragmentierungs-Reaktionen aufgefunden, die zur Strukturermittlung analog gebauter Verbindungen geeignet sind<sup>29)</sup>. Auf Grund der dabei abgeleiteten Mechanismen ließen sich im Massenspektrum des *N*-Acetylproduktes **12** die folgenden Zuordnungen treffen: Aus dem Molekül-Ion *m/e* 578 (100% rel. Int.) geht durch Ketten-Eliminierung das Fragment-Ion *m/e* 536 (9.9%) und durch Abspaltung des Acetylrestes das Ion **a** (*m/e* 535, 13.0%) hervor. Dieses verliert ein Wasserstoff-Atom zu **b** (*m/e* 534, 2.9%) und ein Naphthalin-Molekül zu **c** (*m/e* 407, 11.4%). Die bei *m/e* 411 (5.2%) und *m/e* 168 (6.9%) auftretenden Peaks entsprechen den Ionen **d** und **e**. Die Bildung von **b** und **c** aus dem Bruchstück-Ion **a** beweist die *o*-Semidin-Gruppierung in **12**. Auch die nach der Ketten-Eliminierung erfolgende Abspaltung eines Methyl-Radikals zu *m/e* 521 (1.1%), ein Prozeß, der bisher noch nicht gedeutet wurde, tritt *nur* bei *o*-Semidinen auf.

Beim massenspektrometrischen Zerfall von **11** wurden ebenfalls — wie zu erwarten<sup>29)</sup> — „*ortho*“-Effekte beobachtet. Erwähnt werden soll hier nur die Abspaltung eines Methyl-Radikals aus dem Molekül-Ion (*m/e* 536) zu einem Fragment *m/e* 521.



<sup>27)</sup> Die Struktur des analog gebauten *N,N'*-Diphenyl-*N*-[naphthyl-(2)]-1,2-naphthylendiamins wurde kürzlich auf chemischem Wege bewiesen<sup>28)</sup>.

<sup>28)</sup> R. F. Bridger, J. org. Chemistry **35**, 1746 (1970).

<sup>29)</sup> H.-W. Fehlhaber und P. Welzel, Org. Mass Spectrometry **4**, 545 (1970).

**9** und **11** entstehen bei der Oxydation von Di-[naphthyl-(2)]-amin wahrscheinlich durch direkte Kupplung von Di-[naphthyl-(2)]-amin-Radikalen; einleitende Vereinigung der Radikale zu Tetra-[naphthyl-(2)]-hydrazin, gefolgt von (intramolekularer) Umlagerung zu **9** und **11** war als möglicher Reaktionsweg jedoch nicht auszuschließen<sup>26)</sup>. Unsere Ergebnisse zeigen, daß **9** und **11** tatsächlich durch direkte C—C- und C—N-Verknüpfung der Di-[naphthyl-(2)]-amin-Radikale entstehen, denn bei 150° ist eine intermediäre Bildung des schon bei Raumtemperatur nicht mehr faßbaren Hydrazins<sup>26)</sup> unmöglich. Auch das Entstehen von Trimeren bei der Oxydation von Di-[naphthyl-(2)]-amin und bei der thermischen Spaltung von **8** ist nur bei intermolekularer Reaktion verständlich. Nach Abschluß unserer Untersuchungen leitete *Bridger*<sup>28)</sup> ein völlig analoges Ergebnis für die Bildung der Dimeren bei der Oxydation von *N*-Phenyl-naphthyl-(2)-amin ab.

Der Nachweis des intermolekularen radikalischen Verlaufs für die Bildung von **9** und **11** ist für die noch offene Frage nach dem Mechanismus der thermischen Benzidin-Umlagerung von Diarylhydrazinen von Interesse<sup>30)</sup>. Während bei dieser Reaktion in fast allen bisher untersuchten Fällen die beiden Hälften des Hydrazins intramolekular unter vorwiegender C—N-Verknüpfung Semidine ergeben, lagert sich 2.2'-Hydrazonaphthalin nach *Shine* und *Trisler*<sup>31)</sup> unter ausschließlicher C—C-Verknüpfung in das *o*-Benzidin um<sup>32)</sup>. Es ist bemerkenswert, daß die Di-[naphthyl-(2)]-amin-Radikale ebenfalls in einem beträchtlichen Ausmaß unter C—C-Verknüpfung — was gleichbedeutend mit einer hohen Radikalelektronen-Dichte in der 1-Position sein muß — reagieren, wohingegen die Umlagerungsprodukte des Tetraphenylhydrazins nur durch C—N-Verknüpfung zustande kommen<sup>10)</sup>. Durch diesen Befund wird der Radikal-Mechanismus von *Večerá*<sup>33)</sup> und *Dewar*<sup>34)</sup> für die thermische Benzidin-Umlagerung von Hydrazoaromaten erneut gestützt<sup>35)</sup>.

### Darstellung und thermische Umlagerung der Nitramine **13**, **14** und **17**

Zur Darstellung der Diarylnitramine kommen nur schonende Verfahren in Frage, da sich die Verbindungen als thermisch sehr instabil erwiesen. **14** ist bereits von *Wieland*<sup>36)</sup> durch Umsetzung von 4.4'-Dimethyl-diphenylnitroxid mit NO in einer Reaktion hergestellt worden, deren Verlauf noch nicht geklärt ist<sup>37)</sup>. Wir erhielten **14**, allerdings in sehr geringer Ausbeute, nach *Wielands* Vorschrift, wobei das erforderliche Nitroxid nach *Tokumaru* et al.<sup>38)</sup> durch Oxydation von 4.4'-Dimethyl-diphenylamin

<sup>30)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung in I. c.<sup>8)</sup>, S. 126, und von *H. J. Shine* in *B. S. Thyagarajan* (Herausg.), *Mechanisms of Molecular Migrations*, Bd. 2, S. 191, Interscience Publishers, New York 1969.

<sup>31)</sup> *H. J. Shine* und *J. C. Trisler*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4054 (1960).

<sup>32)</sup> Daneben entsteht 6*H*-Dibenzo[*bh*]carbazol aus einer mit dem *o*-Benzidin gemeinsamen Vorstufe; analog dürfte **10** bei der Oxydation von Di-[naphthyl-(2)]-amin und bei der thermischen Spaltung von **8** entstehen.

<sup>33)</sup> *M. Večerá*, *J. Gasparič* und *J. Petránek*, *Chem. and Ind.* **1957**, 299.

<sup>34)</sup> *M. J. S. Dewar* in *P. de Mayo* (Herausg.), *Molecular Rearrangements*, S. 295, Interscience Publishers, New York 1963, und zwar S. 330.

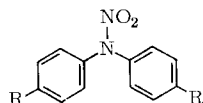
<sup>35)</sup> Aus der Untersuchung der thermischen Umlagerung des Tetraphenylhydrazins konnte dieser Schluß ebenfalls gezogen werden<sup>10)</sup>.

<sup>36)</sup> <sup>36a)</sup> *H. Wieland* und *K. Roth*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **53**, 210 (1920); <sup>36b)</sup> *H. Wieland* und *F. Kögl*, ebenda **55**, 1798 (1922).

<sup>37)</sup> I. c.<sup>18)</sup>, S. 222.

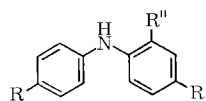
<sup>38)</sup> *K. Tokumaru*, *H. Sakuragi* und *O. Simamura*, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 3945.

mit *m*-Chlor-perbenzoesäure gewonnen wurde. In guter Ausbeute entstand **14**, wenn man 4,4'-Dimethyl-diphenylamin in Tetrahydrofuran zuerst mit Butyllithium und anschließend mit Isoamylnitrat umsetzte<sup>39)</sup>. Analog wurde das sehr zersetzliche Diphenylnitramin (**13**) erhalten, das nach *Wielands* Verfahren nicht zugänglich ist<sup>40)</sup>. Carbazol reagierte unter den gleichen Bedingungen nur sehr langsam; chromatographisch waren im Reaktionsgemisch das Nitramin **17** sowie die 9-Isoamyl-Verbindung **18** nachweisbar. Bei Verwendung von Dimethylformamid an Stelle von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel setzte Carbazol sich zwar glatt um, es entstand aber ausschließlich **18**. Dagegen führte die Oxydation von 9-Nitroso-carbazol (**16**) mit *m*-Chlor-perbenzoesäure<sup>41)</sup> neben 1- und 3-Nitro-carbazol (**19** und **20**) zum gewünschten **17**. Zur Gewinnung von **14** aus *N*-Nitroso-4,4'-dimethyl-diphenylamin war dieses Verfahren ungeeignet, es entstanden nur **15** und in geringerer Menge 2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenylamin.

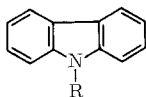


**13**: R = H

**14**: R = CH<sub>3</sub>



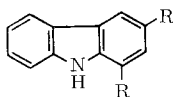
	R	R'	R''
<b>2</b>	H	H	NO <sub>2</sub>
<b>3</b>	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>15</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>



**16**: R = NO

**17**: R = NO<sub>2</sub>

**18**: R = -[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



	R	R'
<b>19</b>	NO <sub>2</sub>	H
<b>20</b>	H	NO <sub>2</sub>

Der Strukturbeweis für die Nitramine **13**, **14** und **17** war leicht spektroskopisch zu führen. In den IR-Spektren sind wie bei anderen Nitraminen und Nitraten asymmetrische und symmetrische NO<sub>2</sub>-Frequenz deutlich weiter aufgespalten als in isomeren C—NO<sub>2</sub>-Verbindungen<sup>42)</sup> (vgl. Tab. 2).

<sup>39)</sup> Vgl. dazu *W. N. White, E. F. Wolfarth, J. R. Klink, J. Kindig, Ch. Hathaway* und *D. Lazdins*, *J. org. Chemistry* **26**, 4124 (1961); *L. J. Winters, D. B. Learn* und *S. C. Desai*, ebenda **30**, 2471 (1965); dort frühere Lit.

<sup>40)</sup> Stattdessen erhielten *Wieland* und *Roth*<sup>36 a)</sup> 4-Nitro-diphenylamin.

<sup>41)</sup> *W. D. Emmons*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3468 (1954), beschrieb analoge Oxydationen aliphatischer Nitrosamine mit Trifluorperessigsäure.

<sup>42)</sup> Zusammengefaßt in a) *A. Weissberger* (Herausg.), *Technique of Organic Chemistry*, Bd. 9, S. 541, Interscience Publishers, New York 1956; b) *L. J. Bellamy*, *Ultrarot-Spektren und chemische Konstitution*, 2. Aufl., S. 228, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt 1966; c) *H. Feuer* (Herausg.), *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Group*, S. 88, 670, Interscience Publishers, New York 1969.

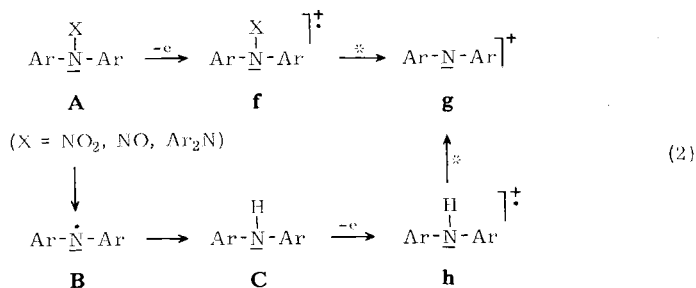
Tab. 2. Symmetrische und asymmetrische NO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen (in cm<sup>-1</sup>) der Nitramine **13**, **14**, **17** und isomerer Nitro-diarylamine<sup>a)</sup>

Verbindung	ν <sub>as</sub>	ν <sub>s</sub>	ν <sub>as</sub> - ν <sub>s</sub>
N-Nitro-diphenylamin ( <b>13</b> )	1535	1290	245
2-Nitro-diphenylamin ( <b>2</b> )	1500	1340	160
4-Nitro-diphenylamin ( <b>3</b> )	1490	1321	169
N-Nitro-4,4'-dimethyl-diphenylamin ( <b>14</b> )	1522	1272	250
2-Nitro-4,4'-dimethyl-diphenylamin ( <b>15</b> )	1512	1312	200
9-Nitro-carbazol ( <b>17</b> )	1540	1276	264
1-Nitro-carbazol ( <b>19</b> )	1512	1349	163
3-Nitro-carbazol ( <b>20</b> )	1490	1320	170

<sup>a)</sup> Zuordnung nach Katritzky und Simmons<sup>43)</sup>.

In den UV-Spektren treten die langwelligen, bis ins Sichtbare reichenden Absorptionen der isomeren Nitro-diarylamine<sup>44)</sup> nicht auf. Die Lage der UV-Maxima von **13** (235 nm) und **14** (238 nm) entspricht denen bekannter sekundärer Nitramine<sup>46)</sup>, während das **16**<sup>45a, 47)</sup> ähnelnde Spektrum von **17** komplizierter ist<sup>48)</sup>.

Bei der Massenspektrometrie verhalten sich die Nitramine<sup>50)</sup> völlig analog zu den entsprechenden Tetraarylhydrazinen und den Diarylnitrosaminen (vgl. Tab. 3). Aus den Molekül-Ionen (**f**) der Verbindungen vom allgemeinen Strukturtyp A gehen durch Verlust der Radikale X die Ionen **g** hervor. Daneben spalten die labilen N-X-Bindungen in den Verbindungen A teilweise homolytisch auf, und die entstandenen Diarylamin-Radikale **B** werden



43) A. R. Katritzky und P. Simmons, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **70**, 361 (1960).

44) Die UV-Spektren von **2**, **3**, **19** und **20** sind in l. c.<sup>45)</sup> angegeben.

45) 45a) W. A. Schroeder, P. E. Wilcox, K. N. Trueblood und A. O. Dekker, *Analytic. Chem.* **23**, 1740 (1951); 45b) M. J. S. Dewar und D. S. Urch, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 3079.

46) Eine Bibliographie der UV-Spektren von Nitraminen findet man in l. c.<sup>42c)</sup>, S. 673.

47) S. J. Omel'chenko, Z. V. Pushkareva und S. G. Bogomolov, *J. allg. Chem. (russ.)* **27**, 3220 (1957), *C. A.* **52**, 6927 (1958).

48) Nach Piskorz et al.<sup>49)</sup> liegt die dem π-π\*-Übergang der Nitrosamine entsprechende Bande im gleichen Bereich wie die UV-Absorption der Nitramine.

49) M. Piskorz und T. Urbanski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **11**, 597 (1963), *C. A.* **60**, 12790 (1964).

50) Das Verhalten sekundärer aliphatischer Nitramine im Massenspektrometer ist von S. Bulusu et al.<sup>51)</sup> untersucht worden.

51) S. Bulusu, T. Axenrod und G. W. A. Milne, *Org. Mass Spectrometry* **3**, 13 (1970).

in Wandreaktionen<sup>52)</sup> — nur beim 9,9'-Bicarbazolyl ist diese Reaktion unbedeutend — durch Wasserstoffaufnahme zu den entsprechenden Diarylaminen **C** reduziert. Aus deren Molekül-Ionen (**h**) entstehen durch Verlust je eines Wasserstoffatoms ebenfalls die Ionen **g**. Die geschilderten Übergänge sind durch metastabile Peaks gesichert.

In den Massenspektren aller dieser Verbindungen liefern die Ionen **g** den intensivsten Peak, während die Molekül-Ionen (**f**) nur mit geringer Intensität auftreten. Dagegen erscheinen bei zu den Nitraminen isomeren kernsubstituierten Nitroverbindungen stets die Molekül-Ionen als *Basispeak* und Ionen mit den gleichen Massenzahlen wie **g** und **h** spielen keine oder nur eine geringe Rolle (s. Tab. 3)<sup>53)</sup>.

Tab. 3. Intensitäten der Fragment-Ionen **f**–**h** bei Diarylnitrosaminen, -nitraminen und Tetraarylhydrazinen bzw. Ionen entsprechender Massen bei nitro-substituierten Diarylaminen

Verbindung	<b>f</b> <sup>a)</sup>		<b>h</b> <sup>a,b)</sup>		<b>g</b> <sup>a,b)</sup>	
	<i>m/e</i>	% $\Sigma_{30}$	<i>m/e</i>	% $\Sigma_{30}$	<i>m/e</i>	% $\Sigma_{30}$
<i>N</i> -Nitroso-diphenylamin ( <b>1</b> )	198	0.43	169	3.04	168	39.78
<i>N</i> -Nitro-diphenylamin ( <b>13</b> )	214	0.58	169	4.60	168	35.43
Tetraphenylhydrazin	336	4.96	169	14.03	168	17.15
2-Nitro-diphenylamin ( <b>2</b> )	214	20.04	169	3.01	168	2.13
4-Nitro-diphenylamin ( <b>3</b> )	214	25.34	169	> 0.1	168	4.97
<i>N</i> -Nitroso-4,4'-dimethyl-diphenylamin	226	0.07	197	6.14	196	30.92
<i>N</i> -Nitro-4,4'-dimethyl-diphenylamin ( <b>14</b> )	242	1.66	197	15.44	196	25.93
Tetrakis-[4-methylphenyl]-hydrazin	392	2.94	197	6.15	196	25.76
2-Nitro-4,4'-dimethyl-diphenylamin ( <b>15</b> )	242	20.78	197	1.76	196	0.89
9-Nitroso-carbazol ( <b>16</b> )	196	6.42	167	3.83	166	48.25
9-Nitro-carbazol ( <b>17</b> )	212	7.61	167	4.02	166	45.04
9,9'-Bicarbazolyl	332	23.04	167	1.50	166	32.17
1-Nitro-carbazol ( <b>19</b> )	212	14.76	167	0.34	166	7.81
3-Nitro-carbazol ( <b>20</b> )	212	27.95	167	0.22	166	13.48

a) Bzw. Ionen entsprechender Masse bei Nitro-diarylaminen.

b) Korrigiert bezügl. <sup>13</sup>C-Isotopen-Peaks.

4,4'-Dimethyl-diphenylnitramin (**14**) lagerte sich in siedendem Benzol quantitativ in **15** um. Die Reaktion verlief — in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Barnes* und *Hickinbottom*<sup>9)</sup> — intermolekular: Setzte man einer Lösung von Tetraphenylhydrazin in siedendem Chlorbenzol langsam **14** zu, so wurde das durch homolytische Spaltung der Nitramin-Bindung gebildete NO<sub>2</sub> von den Diphenylamin-Radikalen abgefangen; Hauptprodukt war 4-Nitro-diphenylamin (**3**), daneben wurde auch **15** in geringer Menge isoliert. 9-Nitro-carbazol (**17**) ergab beim Erwärmen 1- und (überwiegend) 3-Nitro-carbazol (**19** und **20**); daneben wurde etwas Carbazol erhalten, dessen Entstehung noch nicht geklärt ist<sup>54)</sup>. Analog reagierte Diphenylnitramin (**13**)

<sup>52)</sup> Vgl. dazu *H. Budzikiewicz*, *Z. analyt. Chem.* **244**, 1 (1969).

<sup>53)</sup> Vgl. *H. Budzikiewicz*, *C. Djerassi* und *D. H. Williams*, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, S. 326, Holden-Day Inc., San Francisco 1967.

<sup>54)</sup> Auch bei sauer katalysierten Nitramin-Umlagerungen wird die Bildung der Amine beobachtet<sup>55,56)</sup>.

<sup>55)</sup> *W. N. White* und *H. S. White*, *J. org. Chemistry* **35**, 1803 (1970); dort frühere Lit.

<sup>56)</sup> *W. N. White*, *H. S. White* und *A. Fentiman*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4477 (1970).

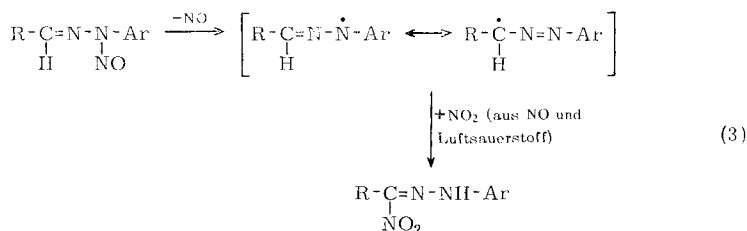


zu 2- und 4-Nitro-diphenylamin (**2** und **3**) und Diphenylamin. Außerdem entstand in geringer Menge 4,4'-Dinitro-diphenylamin, dessen Bildung ein Teil des auftretenden Diphenylamins entspricht.

### Thermische Spaltung der Nitrosamine **1** und **16** in Gegenwart von Sauerstoff

Beim Erhitzen einer Chlorbenzol-Lösung von Diphenylnitrosamin (**1**) in Gegenwart von Luftsauerstoff beobachtete man neben der Bildung der Verbindungen **4**–**7** und deren Folgeprodukten chromatographisch auch das Entstehen von **2** und **3**. Führt man die gleiche Reaktion in siedendem Benzol, also bei niedrigerer Temperatur, aus, so waren nach mehrtägigem Erhitzen **2** und **3** in guter Ausbeute entstanden, ferner Diphenylamin und 4,4'-Dinitro-diphenylamin. 9-Nitroso-carbazol (**16**) lieferte analog **19** und **20**; aus dem Reaktionsansatz wurden außerdem Ausgangsprodukt und Carbazol isoliert. – Diese Reaktionen ergeben also die gleichen Produkte wie die Umlagerungen der entsprechenden Nitramine. Zur Klärung des Mechanismus wurde **1** in Gegenwart von Sauerstoff und *N,N*-Dimethyl-anilin thermisch zersetzt. Dabei entstand kein 4-Nitroso-*N,N*-dimethyl-anilin, von dem in einem Kontrollexperiment sichergestellt wurde, daß es unter den gleichen Bedingungen stabil war. Der von *Drake* et al.<sup>2)</sup> für die Bildung der Nitro-diarylamine vermutete Reaktionsverlauf mit einleitender Wanderung von NO<sup>+</sup> war damit ausgeschlossen. Stattdessen muß eine homolytische Spaltung der Nitrosamin-Bindung angenommen werden. – Das aus dem NO durch Oxydation gebildete NO<sub>2</sub> konnte mit Diphenylamin-Radikalen abgefangen werden: Bei Spaltung von **16** in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zusammen mit überschüssigem Tetraphenylhydrazin entstand 4-Nitro-diphenylamin (**3**) in guter Ausbeute. Im Gegensatz zu *Barnes* und *Hickinbottom*<sup>9)</sup>, die bei der thermischen Umlagerung von *N*-Methyl-*N*-[*p*-nitro-phenyl]-nitramin in *N,N*-Dijäthyl-anilin keine aromatische Substitution beobachteten, konnten wir aus den sehr komplexen, sonst nicht weiter aufgetrennten Reaktionsmischungen, die beim Erhitzen von **1** und **16** in Gegenwart von Sauerstoff und *N,N*-Dimethyl-anilin resultierten, neben 4-Nitro-diphenylamin (**3**) bzw. 3-Nitro-carbazol (**20**) auch 4-Nitro-*N,N*-dimethyl-anilin isolieren. Seine Bildung unter diesen Bedingungen ist verständlich, denn nach *Schaarschmidt* et al.<sup>57)</sup> liefert *N,N*-Dimethyl-anilin bei der Einwirkung von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Tetra-chlorkohlenstoff 4-Nitro-*N,N*-dimethyl-anilin.

Alle hier geschilderten Ergebnisse stützen somit den in Gl. (1) formulierten Reaktionsverlauf für das Entstehen von nitro-substituierten Diarylaminen aus *N*-Nitroso-diarylaminen. Ein analoger Mechanismus ist kürzlich von *Buckingham*<sup>58)</sup> für die bei



<sup>57)</sup> A. Schaarschmidt, H. Balzerkiewicz und J. Gante, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 499 (1925).

<sup>58)</sup> J. Buckingham, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2341.

gleichzeitiger Oxydation stattfindende Umlagerung der *N*-Nitroso-Derivate von Aldehydphenylhydrazonen in substituierte Nitroformaldehydphenylhydrazone abgeleitet worden (Gl. 3).

Herrn Professor Dr. *R. Tschesche* danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. *H.-W. Fehlhaber* für wertvolle Diskussionen und Herrn *W. Supp* für geschickte Mitarbeit.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroskop-Heiztisch nach Weygand (Leitz) bestimmt, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 221, gemessen. Die Massenspektren wurden mit den Geräten CH 4 (M. A. T.) und MS 9 (A. E. I.) bei einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen; die Substanzen wurden über eine Vakuumschleuse direkt in die Ionenquelle eingeführt und dort bei Temperaturen von ca. 70° (CH 4) bzw. 200° (MS 9) verdampft. Zur analytischen Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel G (Merck) verwendet (Anfärbung mit Joddampf und Chromschwefelsäure). Die präparative Schichtchromatographie wurde nach *Tschesche* et al.<sup>59)</sup> unter Verwendung von Kieselgel G (Merck) ausgeführt. Für die Säulenchromatographie dienten Kieselgel der Firma Gebr. Herrmann, Köln, und Aluminiumoxid neutral (Woelm), Aktivitätsstufe 1. Falls nicht anders angegeben, erfolgten alle Eindampfoperationen i. Vak. bei maximal 50°.

*Herstellung von Ausgangs- und Vergleichssubstanzen:* Folgende Literaturvorschriften wurden verwendet: 4,4'-Dimethyl-diphenylamin<sup>60)</sup>; *N*-Nitroso-diphenylamin (**1**)<sup>61)</sup>; *N*-Nitroso-dinaphthyl-(2)-amin (**8**)<sup>62)</sup>; *N*-Nitroso-carbazol (**16**)<sup>63)</sup>; *N*-Nitroso-4,4'-dimethyl-diphenylamin<sup>64)</sup>; Tetraphenylhydrazin<sup>65)</sup>; Tetrakis-[4-methyl-phenyl]-hydrazin<sup>66)</sup>; 9,9'-Bicarbazolyl<sup>67)</sup>; 2-Nitro-diphenylamin (**2**)<sup>68)</sup>; 4-Nitro-diphenylamin (**3**)<sup>69)</sup>; 1- und 3-Nitro-carbazol (**19** und **20**)<sup>70)</sup> (das nach der Nitrierung erhaltene Gemisch wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Chloroform 20:1 getrennt); 4,4'-Dinitro-diphenylamin<sup>71)</sup> (vom bei der Reaktion mitenstandenen 2,4'-Dinitro-diphenylamin durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol abgetrennt); 4-Nitroso-*N,N*-dimethyl-anilin<sup>72)</sup>; 4-Nitro-*N,N*-dimethyl-anilin<sup>73)</sup>

*Thermische Spaltung von N-Nitroso-diphenylamin (1):* 1.0 g **1** in 5 ccm Chlorbenzol wurde 9 Stdn. in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Chromatographie an 100 g Kieselgel mit Petroläther/Essigester (80:1) wurden erhalten: 1. 13.3 mg (1.6%) *N,N,N'*-Triphenyl-*o*-phenylendiamin (**6**), aus Aceton/Äthanol Schmp. 93°, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe<sup>10)</sup> 93°, die IR-Spektren (KBr) waren deckungsgleich. 2. 43.6 mg (5.1%) 1,3-Bis-diphenylamino-4-anilino-benzol (**7**), aus Aceton/

<sup>59)</sup> *R. Tschesche, G. Biernoth und G. Wulff, J. Chromatogr. 12, 342 (1963).*

<sup>60)</sup> *P. Rumpf, Bull. Soc. chim. France 1940, 634.*

<sup>61)</sup> *A. I. Vogel, Practical Organic Chemistry, 3. Aufl., S. 572, Longmans, London 1961.*

<sup>62)</sup> *Ch. Ris, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2618 (1887).*

<sup>63)</sup> *H. Wieland und A. Süßler, Liebigs Ann. Chem. 392, 169 (1912), und zwar S. 182.*

<sup>64)</sup> *A. Lehne, Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 1544 (1880).*

<sup>65)</sup> *L. Gattermann und H. Wieland, Die Praxis des Organischen Chemikers, 36. Aufl., S. 308, Walter de Gruyter & Co, Berlin 1954.*

<sup>66)</sup> *H. Wieland, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4260 (1907).*

<sup>67)</sup> *W. H. Perkin und S. H. Tucker, J. chem. Soc. [London] 119, 216 (1921).*

<sup>68)</sup> *F. Kehrman und E. Havas, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 341 (1913).*

<sup>69)</sup> *I. Goldberg, Deutsches Reichs-Pat. 187870, C. 1907 II, 1465.*

<sup>70)</sup> *T. C. Whitner jr., J. Amer. chem. Soc. 46, 2326 (1924).*

<sup>71)</sup> *T. L. Davis und A. A. Ashdown, J. Amer. chem. Soc. 46, 1051 (1924).*

<sup>72)</sup> *l. c.<sup>65)</sup>, S. 271.*

<sup>73)</sup> *T. W. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 71, 740 (1949).*

Petroläther Schmp. 167°, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe<sup>10)</sup> 167°, die IR-Spektren (KBr) waren deckungsgleich. 3. 98.4 mg (11.6%) *N.N.N'-Triphenyl-p-phenylendiamin* (**4**). Zur Charakterisierung wurde die Probe mit siedendem *Acetanhydrid* acetyliert und das *N*-Acetyl-Derivat durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 2 : 1) gereinigt. Aus Methylenchlorid/Petroläther Schmp. 185°, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe<sup>10)</sup> 184°, die IR-Spektren (KBr) waren deckungsgleich. 4. 88 mg (10.4%) *N.N.N'-Triphenyl-N'-[4-anilino-phenyl]-p-phenylendiamin* (**5**). Zur Charakterisierung wurde die Probe mit siedendem *Acetanhydrid* acetyliert und das *N*-Acetyl-Derivat durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 2 : 1) gereinigt. Aus Methylenchlorid/Petroläther Schmp. 214°, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe<sup>10)</sup> 214°, die IR-Spektren (KBr) waren deckungsgleich.

*Thermische Spaltung von N-Nitroso-di-[naphthyl-(2)]-amin* (**8**): 500 mg **8** in 3 ccm Chlorbenzol wurden in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde an 200 g Aluminiumoxid mit Petroläther/Essigester (150 : 1 bis 5 : 1) getrennt; nach steigender Polarität wurden eluiert: 1) 72.6 mg (22%) 7-[*Naphthyl-(2)*]-7*H*-dibenzo[*cg*]/carbazol (**10**), aus Äther/Petroläther Schmp. 215–216° (Lit.<sup>26)</sup>: 215–216°). 2) Mischfraktion 1. 3) Mischfraktion 2. 4) 119.2 mg (30.9%) *Di-[naphthyl-(2)]-amin*, nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum (KBr) identisch mit einer authent. Probe. — Die Mischfraktion 1 ergab nach präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 80 : 1, sechsfach entwickelt) 3.1 mg **10** (Gesamtausb. 23%) und 63.5 mg (14%) *N<sup>1</sup>.N<sup>1</sup>.N<sup>2</sup>-Tri-[naphthyl-(2)]-naphthylendiamin-(1.2)* (**11**), Mol.-Gew. 536 (Massenspektrum). Die Mischfraktion 2 lieferte nach Chromatographie an 30 g Kieselgel mit Petroläther/Essigester (80 : 1) und anschließender wiederholter präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Benzol 1 : 1): 1. 60.3 mg (13%) 2.2'-*Bis-[naphthyl-(2)-amino]-1.1'-binaphthyl* (**9**), aus Methylenchlorid/Petroläther Schmp. 281–282° (Lit.<sup>26)</sup>: 282–283°). 2. 26.0 mg (5.8%) „*Trimeres*“, aus Methylenchlorid/Aceton Schmp. 291–292°, IR (KBr): 3360/cm (NH), Mol.-Gew. 803 (Massenspektrum), entsprechend C<sub>60</sub>H<sub>41</sub>N<sub>3</sub> (803.9). 3. 12.0 mg (2.1%) „*Trimeres*“, aus Benzol/Petroläther Schmp. 272–273°, IR (KBr) 3375/cm (NH), Mol.-Gew. 803 (Massenspektrum), entsprechend C<sub>60</sub>H<sub>41</sub>N<sub>3</sub> (803.9).

*N<sup>1</sup>.N<sup>1</sup>.N<sup>2</sup>-Tri-[naphthyl-(2)]-N<sup>2</sup>-acetyl-naphthylendiamin-(1.2)* (**12**): 110.9 mg **11** in 0.4 ccm *Eisessig* und 0.5 ccm *Acetanhydrid* wurden über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen und Trennen durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 1 : 1) wurden 78.4 mg **12** erhalten. Aus Äthanol Doppel-Schmp. 191/231–232°.

C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O (578.7) Ber. N 4.84

Gef. N 4.80 Mol.-Gew. 578 (Massenspektrum)

#### *N-Nitro-4.4'-dimethyl-diphenylamin* (**14**)

a) 200 mg 4.4'-*Dimethyl-diphenylamin* in 2 ccm absol. Äther wurden unter Rühren bei –15° mit 200 mg *m-Chlor-perbenzoesäure* in 1 ccm Äther versetzt. Nach 30 Min. wurde auf –60° gekühlt und Petroläther zugesetzt. Vom ausgefallenen 4.4'-*Dimethyl-diphenylnitroxid* wurde die Mutterlauge abgezogen und in die Lösung des Rückstandes in absol. Äther bei –15° solange *NO* eingeleitet, bis die rote Farbe nach gelb umschlug. Nach präp. Schichtchromatographie und mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther wurden 10 mg (4.1%) schwach gelbe Kristalle, Zers.-P. 94° (Lit.<sup>30)</sup>: 93°), erhalten.

b) 200 mg 4.4'-*Dimethyl-diphenylamin* in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 0° unter Rühren mit 100 mg *Butyllithium* (20proz. Lösung in Hexan) versetzt. Danach wurde 15 Min. bei 0° und 30 Min. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden bei 0° 150 mg *Isoamylnitrat* in 4 ccm absol. Tetrahydrofuran zuge tropft und 1 Stde. bei Raumtemp. weitergerührt. Aufgearbeitet wurde durch Verdünnen mit Benzol und Neutral-

waschen mit Wasser. Präp. Schichtchromatographie ergab 140 mg (57%) **14**. Aus Benzol/Petroläther Zers.-P. 94–95°; die rote Schmelze bestand nach dem Dünnschichtchromatogramm aus **15**.

IR (KBr): s. Tab. 2. — UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  238 nm ( $\lg \epsilon = 4.1253$ ).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$  Mol.-Gew. Ber. 242.1055 Gef. 242.1055 (Massenspektrum)

*N*-Nitro-diphenylamin (**13**): 350 mg Diphenylamin wurden, wie bei **14** beschrieben, mit 200 mg Butyllithium und 300 mg Isoamylnitrat umgesetzt. Nach Aufarbeiten und Trennen an 40 g Kieselgel mit Benzol wurde eine mit **13** stark angereicherte Fraktion (94.6 mg) erhalten, die nach präp. Schichtchromatographie (Benzol) 48.8 mg (11%) reines **13** ergab. Aus Benzol/Petroläther Zers.-P. 81–83°; in der Schmelze wurden chromatographisch **2** und **3** nachgewiesen. **13** war nur im Kühlschrank einige Zeit haltbar.

IR (KBr): s. Tab. 2. — UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  235 nm ( $\lg \epsilon = 3.9935$ ).

$C_{12}H_{10}N_2O_2$  (214.2) Mol.-Gew. 214 (Massenspektrum)

9-Isoamyl-carbazol (**18**)<sup>74</sup>: 300 mg Carbazol und 300 mg Isoamylnitrat in 10 ccm absol. Dimethylformamid wurden mit 10 mg Natriumhydrid versetzt und in einer  $N_2$ -Atmosphäre 3 Stdn. bei 40° gerührt. Anschließend wurden noch einmal die gleichen Mengen Isoamylnitrat und Natriumhydrid zugesetzt und der Ansatz weitere 3 Stdn. bei 40° gerührt. Dann wurde mit Benzol verdünnt und mit Wasser neutral gewaschen. Präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Benzol 1:1) ergab 347 mg (82%) **18**, aus Methanol Schmp. 45°.

NMR:  $C(CH_3)_2$  [6]  $\tau = 9.00$  d ( $J = 5$  Hz);  $CH_2-CH$  [3] 8.30 m;  $N-CH_2$  [2] 5.78 t ( $J = 7$  Hz); arom. Protonen [8] 3.10–2.04 m.

$C_{17}H_{19}N$  (237.3) Ber. C 86.03 H 8.07 N 5.90

Gef. C 86.33 H 8.05 N 5.78 Mol.-Gew. 237 (Massenspektrum)

Oxydation von 9-Nitroso-carbazol (**16**): 169 mg **16** in 20 ccm absol. Methylenchlorid wurden mit 300 mg *m*-Chlor-perbenzoesäure 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde mit Chloroform als Laufmittel durch eine Kieselgelschicht filtriert, eingedampft und an 20 g Kieselgel mit Petroläther, Petroläther/Benzol (1:1) und Benzol getrennt. Nach steigender Polarität wurden eluiert 36 mg (20%) **17**, 7 mg (ca. 4%) Carbazol, 24 mg (13%) **20** und 95 mg (51%) **19**.

9-Nitro-carbazol (**17**) kristallisierte aus Methylenchlorid/Petroläther, Schmp. 125–127°.

IR (KBr): s. Tab. 2.

$C_{12}H_8N_2O_2$  (212.2) Ber. C 67.90 H 3.80 N 13.20

Gef. C 67.86 H 3.72 N 13.10 Mol.-Gew. 212 (Massenspektrum)

Thermische Umlagerung von *N*-Nitro-4,4'-dimethyl-diphenylamin (**14**): 16 mg **14** in 1 ccm absol. Benzol wurden in einer  $N_2$ -Atmosphäre 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Reinigung durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 9:1, zweifach entwickelt) ergab 16 mg (100%) 2-Nitro-4,4'-dimethyl-diphenylamin (**15**). Aus Äthanol Schmp. 85°, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe 85°.

Thermische Spaltung von *N*-Nitro-4,4'-dimethyl-diphenylamin (**14**) in Gegenwart von Tetraphenylhydrazin: In einer  $N_2$ -Atmosphäre wurden unter kräftigem Rühren zu einer siedenden Lösung von 124.3 mg Tetraphenylhydrazin in 2.5 ccm Chlorbenzol 18.5 mg **14** in 2 ccm Chlorbenzol getropft, anschließend wurde noch 30 Min. weiter erhitzt. Nach Eindampfen

<sup>74</sup>) 9-Isoamyl-carbazol ist bereits von Levy<sup>75</sup>) bei der Umsetzung von Carbazolykalium mit Isoamyljodid als farbloses Öl erhalten worden.

<sup>75</sup>) B. Levy, Mh. Chem. **33**, 177 (1912).

wurden durch Vortrennung an 30 g Kieselgel mit Petroläther/Aceton (9:1) zwei Fraktionen erhalten. Frakt. 1 ergab nach präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 20:1, zweifach entwickelt) 1 mg (ca. 5%) **15**, aus Äthanol Schmp. 84°, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe 84°. Aus Frakt. 2 wurden durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 9:1, sechsfach entwickelt) 9 mg (ca. 55%) **3** erhalten, die nach weiterer präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 4:1, zweifach entwickelt) 5.4 mg reines *4-Nitro-diphenylamin* (**3**) lieferten. Aus Aceton/Petroläther Schmp. 134–135°, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe 134–135°.

*Thermische Spaltung von N-Nitro-diphenylamin (13)*: 48.8 mg **13** in 10 ccm Benzol wurden 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 100:1, fünffach entwickelt, anschließend Benzol) gab 18.1 mg (37%) **3** (aus Aceton/Petroläther Schmp. 133°, identisch mit einer Vergleichsprobe), 3.1 mg (1.0%) *4,4'-Dinitro-diphenylamin* (aus Äthanol Schmp. 214°, nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum (KBr) identisch mit einer authent. Probe) und 13.9 mg einer Mischung, die durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Ameisensäure 100:1, siebenfach entwickelt) in 1.2 mg (3.5%) *Diphenylamin* und 11.5 mg (23%) *2-Nitro-diphenylamin* (**2**) (aus Äthanol Schmp. 74°, identisch mit einer Vergleichsprobe) aufgetrennt wurde.

*Thermische Spaltung von 9-Nitro-carbazol (17)*: 23 mg **17** in 5 ccm absol. Benzol wurden in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Benzol 1:1, fünffach entwickelt) ergab 2.3 mg (12.7%) *Carbazol*, 8 mg (ca. 35%) *1-Nitro-carbazol* (**19**) (aus Aceton/Petroläther Schmp. 190°, identisch mit einer authent. Probe), 12 mg (52%) *3-Nitro-carbazol* (**20**) (aus Eisessig Schmp. 215–216°, identisch mit einer authent. Probe).

*Thermische Spaltung von N-Nitroso-diphenylamin (1) in Gegenwart von Sauerstoff*: 81.5 mg **1** in 55 ccm Benzol wurden 5 Tage unter Rühren zum Sieden erhitzt. Präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 200:1, neunfach entwickelt, anschließend Benzol) gab 39.3 mg (45%) **3** (aus Aceton/Petroläther Schmp. 134°, nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum (KBr) identisch mit einer Vergleichsprobe), 7.9 mg (15%) *4,4'-Dinitro-diphenylamin* (aus Äthanol Schmp. 214°, nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum (KBr) identisch mit einer Vergleichsprobe) und 31.9 mg einer Mischung, die durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Ameisensäure 100:1, achtfach entwickelt) in 12.3 mg (14%) **2** (identisch mit einer Vergleichsprobe) und 11.7 mg (17%) *Diphenylamin* aufgetrennt wurde.

Wurden 100 mg **1** in 2 ccm Chlorbenzol in einer Sauerstoff-Atmosphäre 1 Stde. zum Sieden erhitzt, so waren dünn-schichtchromatographisch (Petroläther/Essigester 150:1, fünffach entwickelt) **2**, **3** und **4–7** sowie deren Folgeprodukte<sup>13)</sup> nachweisbar.

*Thermische Spaltung von N-Nitroso-diphenylamin (1) in Gegenwart von N,N-Dimethyl-anilin und Sauerstoff*: 200 mg **1** und 400 mg *N,N-Dimethyl-anilin* in 50 ccm Benzol wurden 55 Stdn. zum Sieden erhitzt. Trennung an 150 g Kieselgel mit Petroläther/Essigester-Gemischen steigender Polarität (80:1 bis 5:1) und anschließende präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Benzol 1:1, dreifach entwickelt und Petroläther/Aceton 9:1, dreifach entwickelt) gab 11.6 mg (7.1%) *4-Nitro-N,N-dimethyl-anilin* (aus Äthanol Schmp. 164.5°) und 14.3 mg (6.8%) **3** (aus Aceton/Petroläther Schmp. 135°), die identisch mit Vergleichsproben waren. Zur Kontrolle wurden 200.6 mg *4-Nitroso-N,N-dimethyl-anilin* und 400 mg *N,N-Dimethyl-anilin* in 50 ccm Benzol 50 Stdn. zum Sieden erhitzt. Chromatographie (Petroläther/Essigester 80:1, fünffach entwickelt; Petroläther/Essigester 4:1, dreifach entwickelt; Petroläther/Aceton 9:1, dreifach entwickelt) zeigte, daß *4-Nitroso-N,N-dimethyl-anilin* sich unter diesen Bedingungen nicht zersetzt hatte; insbesondere war kein *4-Nitro-N,N-dimethyl-anilin* entstanden.

*Thermische Spaltung von 9-Nitroso-carbazol (16) in Gegenwart von Sauerstoff:* 146.3 mg **16** in 5 ccm Xylol wurden 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Chromatographie an 30 g Kieselgel mit Petroläther/Aceton (20:1, anschließend 10:1) ergab: 1) 28.8 mg **16** zurück, nicht ganz sauber. 2) 31.3 mg einer Mischung aus 1-Nitro-carbazol (**19**) und Carbazol. 3) 37.6 mg Carbazol. 4) 49.0 mg (31%) 3-Nitro-carbazol (**20**), aus Eisessig Schmp. 216–217°, identisch mit einer authent. Probe.

Aus der Frakt. 2 wurden durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 200:3, fünffach entwickelt) 9.4 mg (5.9%) **19** mit Schmp. 189° aus Methylenchlorid/Petroläther erhalten; der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe zeigte keine Depression.

*Thermische Zersetzung von 9-Nitroso-carbazol (16) in Gegenwart von N.N-Dimethyl-anilin und Sauerstoff:* 200 mg **16** und 400 mg N.N-Dimethyl-anilin in 20 ccm Xylol wurden 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Trennung an 150 g Kieselgel mit Petroläther/Essigester-Gemischen steigender Polarität (80:1 bis 5:1), gefolgt von präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Benzol 1:1, achtfach entwickelt) gab 32.0 mg (19%) 4-Nitro-N.N-dimethyl-anilin (aus Methanol Schmp. 162.5°, identisch mit einer Vergleichsprobe) und 3.7 mg (1.7%) **20**, das bei der Dünnschichtchromatographie (Petroläther/Aceton 9:1, Petroläther/Benzol 1:1, Petroläther/Essigester 5:1, jeweils dreifach entwickelt) den gleichen  $R_F$ -Wert wie eine authent. Probe hatte.

*Thermische Spaltung von 9-Nitroso-carbazol (16) in Gegenwart von Tetraphenylhydrazin und Sauerstoff:* 206.6 mg **16** und 400 mg Tetraphenylhydrazin in 20 ccm Xylol wurden 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Chromatographisch (Petroläther/Aceton 9:1) waren danach **2**, **19**, **20** und vor allem **3** nachweisbar. Nach Eindampfen wurde an 60 g Kieselgel mit Petroläther/Aceton (9:1) vorgetrennt. Die **3** enthaltende Fraktion wurde zuerst durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 4:1) und anschließend durch Chromatographie an 25 g Kieselgel mit Petroläther/Benzol (1:1) getrennt, dabei wurden 89.7 mg (40%) 4-Nitro-diphenylamin (**3**) erhalten. Aus Essigester/Petroläther Schmp. 133°, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe 133–135°.