

Aminobenzole, IX<sup>1)</sup>

## Darstellung und Reaktionen von 1,3,5-Tris(dialkylamino)-2-nitrosobenzolen

Franz Effenberger\*, Walter Kurtz<sup>2)</sup> und Peter Fischer

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,  
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 19. November 1973

Die Triaminobenzole **2** reagieren mit Distickstofftetroxid ( $N_2O_4$ ) zu den Nitrosoverbindungen **4**, während selbst so reaktive Aromaten wie *N,N*-Dimethylanilin mit  $N_2O_4$  nitriert werden. Diese Divergenz in der Produktbildung läßt sich über die unterschiedliche Nucleophilie der Aromaten und die verschiedenen Dissoziationsmöglichkeiten des  $N_2O_4$  deuten. Die Verbindungen **4** und **7** werden ausschließlich am Nitrososauerstoff alkyliert und protoniert; die UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der dabei gebildeten Chinoniumsalze **9**, **10** werden diskutiert und gedeutet. Über Pd/Aktivkohle lassen sich die Nitrosobenzole **4** zu den entsprechenden Anilinen **14** hydrieren. Eine präparativ brauchbare Diazotierung dieser Amine gelingt nicht, dagegen reagieren die 4-Nitroso-*N,N*-dialkylaniline **15** mit NO in guten Ausbeuten zu den bemerkenswert stabilen Diazonium-nitraten **16**.

Aminobenzenes, IX<sup>1)</sup>

### Formation and Reactions of 1,3,5-Tris(dialkylamino)-2-nitrosobenzenes

The triaminobenzenes **2** react with dinitrogen tetroxide ( $N_2O_4$ ) to yield the nitroso compounds **4** while even arenes as reactive as *N,N*-dimethylaniline are nitrated by  $N_2O_4$ . This discrepancy in the product formation can be rationalized in terms of increasing nucleophilic potential of the aromatic substrates and in terms of different dissociation pathways of the  $N_2O_4$  moiety. Alkylation and protonation of compounds **4** and **7** takes place exclusively at the nitroso oxygen; the u. v. and <sup>1</sup>H n. m. r. spectra of the quinone imonium salts **9**, **10** thus formed are analyzed and discussed. Reduction of the nitrosobenzenes **4** with a Pd/C catalyst affords the anilines **14**. Diazotation of these amines was not successful on a preparative scale whereas the 4-nitroso-*N,N*-dialkylanilines **15** react with NO to form the remarkably stable diazonium salts **16** in good yield.

Tris(dialkylamino)benzole haben ihren Wert als Modellsubstanzen für die elektrophile aromatische Substitution bei der Alkylierung<sup>3)</sup> wie bei der Halogenierung<sup>4)</sup> erwiesen. So lag es nahe, auch die weitere Funktionalisierung mit Stickstoffsubstituenten im Detail zu untersuchen.

Dabei sollten außerdem über die Aminoverbindungen 2,4,6-Tris(dialkylamino)-benzoldiazoniumsalze zugänglich werden, die zur Klärung des Phenyl-Kationen-

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: F. Effenberger, R. Niess und M. Schick, Chem. Ber. 105, 1926 (1972).

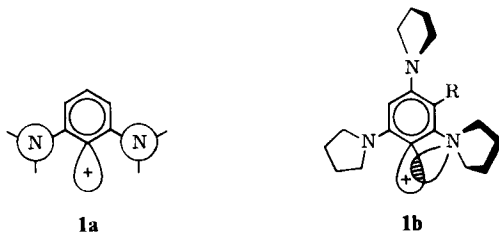
<sup>2)</sup> Teil der Diplomarbeit W. Kurtz, Univ. Stuttgart 1969.

<sup>3a)</sup> R. Niess, K. Nagel und F. Effenberger, Tetrahedron Lett. 1968, 4265;

<sup>3b)</sup> P. Fischer, K. E. Mack und E. Mössner, unveröffentlichte Versuche 1972/1973.

<sup>4)</sup> P. Menzel und F. Effenberger, Angew. Chem. 84, 954; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 922 (1972).

Problems<sup>5)</sup> von Interesse wären. Für die Aminobenzol-Kationen **1a** ist gegenüber dem unsubstituierten Phenyl-Kation induktive Destabilisierung aufgrund der beiden zum kationischen Zentrum *o*-ständigen Aminogruppen zu erwarten<sup>6)</sup>. Werden jedoch die Aminoreste wie im 3-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidinophenyl-Kation **1b** durch den Substituenten R gegen die Benzolebene verdrillt<sup>7)</sup>, so besteht die Möglichkeit zur Stabilisierung des Phenyl-Kations über „through space“-Wechselwirkung mit dem *p*-Elektronenpaar der nachbarständigen NR<sub>2</sub>-Gruppe. Eine analoge Stabilisierung durch lone pairs *o*-ständiger Heterosubstituenten haben *Breslow* und Mitarbb.<sup>8)</sup> bei Benzyl-Kationen gefunden.



### 1. Umsetzung von Triaminobenzolen mit Distickstofftetroxid

Über Arinreaktion von Halogenaromaten lassen sich Aminogruppen grundsätzlich bequem in den Benzolkern einbauen, doch steht dieser Weg den 1,3,5-Triaminobenzolen nicht mehr offen. Für die Einführung der Stickstoff-Funktion sind somit in erster Linie Nitrierung und Nitrosierung zu erwägen. Da die Triaminobenzole in saurem Medium durch Protonierung weitgehend deaktiviert werden, kommen die üblichen Nitrierungs- bzw. Nitrosierungsverfahren nicht in Betracht. Auch bei der sauer katalysierten Reaktion mit Isoamylnitrit in Benzol ließen sich keine eindeutigen Produkte identifizieren. Umsetzung mit Nitronium-tetrafluoroborat liefert zwar hauptsächlich das Nitroderivat, doch ergaben sich bei der Aufarbeitung und Isolierung Schwierigkeiten<sup>9)</sup>. Wir haben daher auf eine Reaktion von *Schaarschmidt* und Mitarbb.<sup>10,11)</sup> zurückgegriffen, die für die Umsetzung von *N,N*-Dimethylanilin mit Distickstofftetroxid in CCl<sub>4</sub> bei Raumtemperatur 86% Ausbeute an *p*-Nitroprodukt angeben, und die Tris(dialkylamino)benzole **2a–d** ebenfalls mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in inerten Lösungsmitteln umgesetzt.

Die Aminobenzole werden, je nach Löslichkeit, in reinem Petroläther oder in Gemischen aus Petroläther und Benzol, Methylenchlorid bzw. Chloroform vorgelegt; bei langsamer Zugabe einer äquimolaren Menge von frisch über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> destilliertem

<sup>5)</sup> F. Effenberger und W. Kurtz, Chem. Ber. **106**, 511 (1973).

<sup>6)</sup> R. Gleiter, R. Hoffmann und W. D. Stohrer, Chem. Ber. **105**, 8 (1972).

<sup>7)</sup> W. Schoeller, Dissertation, Univ. Stuttgart 1969; W. D. Stohrer, Dissertation, Univ. Stuttgart 1969.

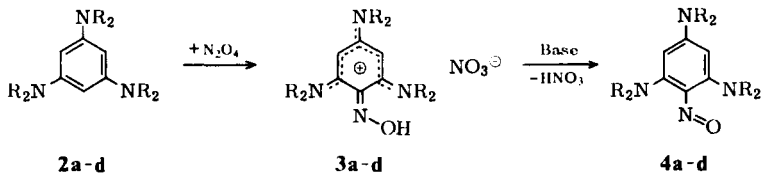
<sup>8)</sup> R. Breslow, S. Garratt, L. Kaplan und D. LaFollette, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4051 (1968).

<sup>9)</sup> Inzwischen ist es gelungen, durch direkte Aufarbeitung mit NaOCH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH des primär gebildeten  $\sigma$ -Komplexes aus der Umsetzung von Tripyrrolidinobenzol mit NO<sub>2</sub><sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -70°C) 2-Nitro-1,3,5-tripyrrolidinobenzol mit etwa 20% Ausbeute zu erhalten (P. Menzel, unveröffentlichte Versuche 1973).

<sup>10)</sup> A. Schaarschmidt, H. Balzerkiewicz und J. Gante, Ber. Deut. Chem. Ges. **58**, 499 (1925).

<sup>11)</sup> P. P. Shorygin, A. V. Topchiev und V. A. Anan'ina, Zh. Obshch. Khim. (J. allg. Chem. russ.) **8**, 981, 986 (1938) [C. A. **33**, 3781<sup>2,5</sup> (1939)].

$N_2O_4$  scheiden sich sofort tiefrote bis violette, auch an der Luft beständige Salze ab, aus denen sich mit methanolischer oder wäßriger KOH die Nitrosobenzole **4a–d** freisetzen lassen.

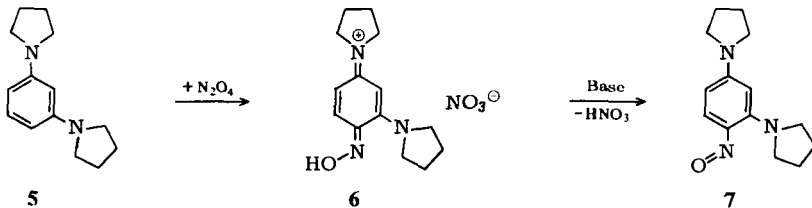


	NR <sub>2</sub>
a	Pyrrolidino
b	Dimethylamino
c	Piperidino
d	Morpholino

Bezogen auf eingesetztes Aminobenzol fallen die Salze **3** in hoher Ausbeute an. Sie schließen jedoch hartnäckig Lösungsmittel und nicht umgesetztes Ausgangsprodukt ein und sind daher nicht analysenrein zu erhalten; ihre Struktur als (Hydroxyimino)phenonium-Verbindungen kann aber NMR- und UV-spektroskopisch abgesichert werden (siehe Abschnitt 3).

Die Identität der Nitrosoderivate **4** ist zum einen durch Elementaranalyse, ihr Vorliegen in monomerer Form trotz der beiden *o*-Substituenten<sup>12)</sup> durch Mol.-Massebestimmung und die charakteristische grüne Farbe in aprotischen Solventien hinreichend gesichert. UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind gleichfalls beweisend; sie zeigen in Abhängigkeit von den Dialkylaminosubstituenten charakteristisch abgestufte Eigenschaften und werden daher in der nachstehenden Arbeit ausführlich erörtert<sup>13)</sup>, wobei besonders ihre Aussagekraft hinsichtlich der Mesomeriefähigkeit der einzelnen NR<sub>2</sub>-Gruppen geprüft wird.

Außer den Triaminobenzolen **2** haben wir 1,3-Dipyrrolidinobenzol (**5**) unter analogen Bedingungen mit  $N_2O_4$  umgesetzt. Es erfolgt wiederum ausschließlich Nitrosierung zum 1-Nitroso-2,4-dipyrrolidinobenzol (**7**) (82%, bezogen auf **5**); Stellungsisomere oder Nitroverbindung sind nicht nachzuweisen. Im Gegensatz zur Reaktion von **2a–d** läßt sich das Nitrat **6** in analysenreiner Form isolieren.



<sup>12)</sup> W. Lüttke und B. G. Gowenlock, *Quart. Rev. (London)* **12**, 321 (1958). — Andererseits begünstigen die stark positiv elektromeren NR<sub>2</sub>-Substituenten die monomere Form: R. R. Holmes, R. P. Bayer, L. A. Errede, H. R. Davis, A. W. Wiesenfeld, P. M. Bergman und D. L. Nicholas, *J. Org. Chem.* **30**, 3837 (1965).

<sup>13)</sup> P. Fischer, W. Kurtz und F. Effenberger, *Chem. Ber.* **107**, 1305 (1974), nachstehend.

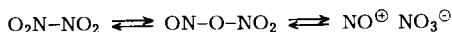
7 entsteht ebenfalls bei der Umsetzung mit  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$  (43 %); dieser Syntheseweg, der allgemein zur Nitrosierung von Dialkylanilinen beschrieben wird, ist für 2,4-Bis-(dimethylamino)-1-nitrosobenzol (**8**) bereits in der Literatur beschrieben<sup>14</sup>).

## 2. Diskussion der Reaktion von $\text{N}_2\text{O}_4$ mit Aminobenzolen

Distickstofftetroxid  $\text{N}_2\text{O}_4$  kann sowohl radikalisch wie nach einem ionischen Mechanismus dissoziieren und entsprechend unterschiedlich reagieren. Die homolytische Spaltung  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2\cdot$  wird durch erhöhte Temperatur bzw. UV-Strahlung begünstigt; über diesen radikalischen Mechanismus wird die Nitrierung von Benzol und Phenol mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  formuliert<sup>15</sup>. Zumeist erfolgt jedoch bei radikalischem Verlauf Angriff und nachfolgende Substitution an der Seitenkette<sup>16</sup>. In analoger Weise kann ein  $\text{NO}_2$ -Radikal bei den Aminobenzolen **2** ein  $\alpha$ -ständiges H aus den Dialkylamino-gruppen abstrahieren; dieser Angriff in der  $\alpha$ -Position des  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Restes ist für die Reaktion von Dimethylanilin mit Halogenen, soweit sie einem radikalischen Mechanismus folgt, gesichert<sup>17</sup>.

Wahrscheinlicher bei so elektronenreichen Systemen wie den Triaminobenzolen ist aber der Übergang eines  $\pi$ -Elektrons auf das  $\text{NO}_2$ -Radikal. Wie bei der Umsetzung von **2** mit Halogenen und Pseudohalogenen gezeigt werden konnte, führt das intermediäre Auftreten von Phenyl-Radikalkationen zur oxidativen Dimerisierung<sup>16,17</sup>. Im Primärprodukt der  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Reaktion sind jedoch weder Produkte eines Angriffs an der Seitenkette noch die überaus charakteristischen dimeren  $\sigma$ -Komplexe nachzuweisen, so daß ein radikalischer Verlauf für diese Umsetzung ausgeschlossen werden muß.

Die ionische Spaltung des  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird über das instabile Nitrosylnitrat als Zwischenstufe formuliert<sup>18</sup>).



Das Vorliegen des Nitrosonium-nitrats konnte spektroskopisch<sup>18b)</sup> und durch gezielte Abfangreaktionen bei tiefer Temperatur<sup>19</sup>) gesichert werden. Für die Bildung der sehr instabilen Verbindung  $\text{ONONO}_2$ , die jedoch IR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden konnte<sup>18a,c)</sup>, wird zumeist Rekombination zweier  $\text{NO}_2$ -Radikale angenommen. Daneben wird eine polare Dissoziation von  $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$  in  $\text{NO}_2^{\oplus}\text{NO}_2^{\ominus}$  mit nachfolgender Redoxreaktion zu  $\text{NO}^{\oplus}\text{NO}_3^{\ominus}$  diskutiert<sup>20</sup>); da  $\text{NO}_2^{\oplus}$  im flüssigen  $\text{N}_2\text{O}_4$  bisher noch nie festgestellt wurde, erscheint dieser Weg aber wenig wahrscheinlich.

Unter dem katalytischen Einfluß von Lewis- oder Protonensäuren reagieren Aromaten mit Distickstofftetroxid ausschließlich zu Nitrierungsprodukten<sup>21-23</sup>). Die elektronenreichen

14) F. Sachs und E. Appenzeller, Ber. Deut. Chem. Ges. **41**, 109 (1908).

15) A. I. Titov, Tetrahedron **19**, 557 (1963), und dort zitierte Arbeiten.

16) A. Steinbach, Dissertation, Univ. Stuttgart 1969.

17) G. Epple, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1970.

18) 18a) R. V. St. Louis und B. Crawford jr., J. Chem. Phys. **42**, 857 (1965);

18b) L. Parts und J. T. Miller jr., ebenda **43**, 136 (1965);

18c) H. A. Bent, Inorg. Chem. **2**, 747 (1963).

19) L. Parts und J. T. Miller jr., J. Phys. Chem. **73**, 3088 (1969).

20) C. C. Addison, Angew. Chem. **72**, 193 (1960).

21) G. B. Bachmann und C. M. Vogt, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2987 (1958).

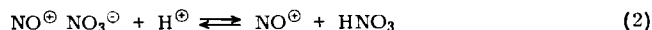
22) J. C. Evans, H. W. Rinn, S. J. Kuhn und G. A. Olah, Inorg. Chem. **3**, 857 (1964).

23) G. A. Olah und S. J. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4564 (1961), und dort angegebene Literaturverweise.

*N,N*-Dimethylaniline liefern mit  $N_2O_4$  im stöchiometrischen Verhältnis<sup>10)</sup> wie im Überschuß<sup>24)</sup> auch ohne Katalysatoren fast ausschließlich Nitroderivate. Die Bildung der Nitroverbindungen bei reaktiven Aromaten kann prinzipiell über primäre Nitrosierung und anschließende Oxidation der Nitrosoaromaten durch die gebildete Salpetersäure erklärt werden; solche Oxidationen sind wohl bekannt<sup>25,26)</sup>. Für Nitrierungen mit  $N_2O_4$  erscheint dieser Mechanismus wenig wahrscheinlich: So konnten *Horner* und *Hübenett*<sup>24)</sup> zeigen, daß *p*-Nitro-dimethylanilin mit  $N_2O_4$  glatt und in hoher Ausbeute zum 2,4-Dinitro-Produkt reagiert; primäre Kernnitrosierung zum 4-Nitro-2-nitroso-dimethylanilin mit dem relativ schwachen Elektrophil  $NO^{\oplus}$  ist hierbei auszuschließen. Umsetzung von Dimethylanilin mit molaren Mengen  $N_2O_4$  liefert zu 85% das Nitroprodukt<sup>10)</sup>, während aus *p*-Nitroso-dimethylanilin mit stöchiometrischen Mengen  $HNO_3$  unter vergleichbaren Bedingungen kein 4-Nitro-dimethylanilin gebildet wird.

Wir nehmen deshalb an, daß bei Zugabe von  $N_2O_4$  anfänglich Nitrosierung durch  $NO^{\oplus} NO_3^{\ominus}$  erfolgt; *Horner*<sup>24)</sup> fand bei der erwähnten Umsetzung von Dimethylanilin mit  $N_2O_4$  1–2% Diazoniumsalz, das nur über die Nitrosoverbindung entstehen kann<sup>27)</sup>. Je nach Reaktionsbedingungen und aromatischem Substrat werden auch bei anderen  $N_2O_4$ -Umsetzungen Diazoniumsalze isoliert<sup>24,28)</sup>; die Isolierung eines Nitrosobenzols ist bisher nur in einem Fall beschrieben<sup>29)</sup>.

Bei diesem primären elektrophilen Angriff wird ein Proton freigesetzt, das nun an den isomeren Strukturen des  $N_2O_4$  angreifen kann:



Im Fall (1) kann aus der protonierten Form  $NO_2^{\oplus}$  im Sinne einer  $S_N2$ -Reaktion auf den Aromaten übertragen werden; daneben ist Dissoziation in HONO und  $NO_2^{\oplus}$  denkbar. Bei (2) wird Salpetersäure gebildet, die ihrerseits als nitrierendes Agens wirken kann.

Triaminobenzole besitzen ein im Vergleich zu allen bisher eingesetzten Aromaten extrem hohes nucleophiles Potential, wie die nach einem  $S_N2$ -Mechanismus verlaufende Kernmethylierung von Tripyrrolidinobenzol erweist<sup>3b)</sup>. Sie werden daher bevorzugt mit dem nach (2) vorliegenden  $NO^{\oplus}$  reagieren und damit das Gleichgewicht stetig auf die Bildung von  $NO^{\oplus}$  hin verschieben. Aufgrund der starken Basizität des Nitroso-Sauerstoffs in den Triaminobenzolen 4 wird überdies die freigesetzte Säure in Form der Salze 3 fest gebunden (s. u.) und kann deshalb Nitrierung nach einem der ange-

<sup>24)</sup> *L. Horner* und *F. Hübenett*, *Liebigs Ann. Chem.* **579**, 193 (1953). — Die Autoren formulieren die Reaktion über primäre Oxidation zum Phenyl-Radikalkation und anschließende Abspaltung des *p*-ständigen Wasserstoffs als Proton (durch  $NO_2^{\oplus}$  als Base); angesichts unserer Ergebnisse mit den wesentlich elektropositiveren Triaminobenzolen, wo keine Oxidationsprodukte nachzuweisen sind, erscheint dieser Mechanismus wenig wahrscheinlich.

<sup>25)</sup> *L. J. Smith* und *F. L. Taylor*, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 2460 (1935).

<sup>26)</sup> *H. H. Hodgson* und *H. Clay*, *J. Chem. Soc.* **1929**, 2775.

<sup>27)</sup> *E. Bamberger*, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **30**, 506 (1897).

<sup>28)</sup> *L. Horner* und *F. Hübenett*, *Chem. Ber.* **85**, 804 (1952).

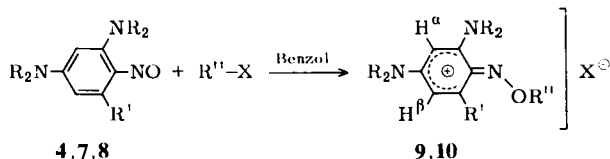
<sup>29)</sup> *Bachmann* und *Vogt*<sup>21)</sup> isolierten bei der Umsetzung von (2-Isopropyl-5-methylphenyl)-methyläther ausschließlich 4-Nitroderivat, bei 2-Isopropyl-5-methylphenol dagegen 90% 4-Nitrosoprodukt.

gebenen Mechanismen nicht katalytisch begünstigen. Daß in der Tat die Nucleophilie des aromatischen Substrats und das Fehlen von  $H^{\oplus}$ -Ionen im Reaktionsmedium die entscheidenden Faktoren darstellen, zeigt die Umsetzung von Diphenylquecksilber mit  $N_2O_4$ , die zu Nitrosobenzol führt<sup>25,27)</sup>.

### 3. Alkylierung und Protonierung von (Dialkylamino)nitrosobenzolen

*N,N*-Dimethyl-*p*-nitrosoanilin wird am Sauerstoff protoniert<sup>30)</sup> und alkyliert<sup>31)</sup>. Die von Hünig und Mitarbb.<sup>32)</sup> beschriebene Alkylierung von Dialkyl- bzw. Alkyl-aryl-nitrosaminen erfolgt ebenfalls ausschließlich am O. Bei den 1,3,5-Triaminobenzolen sind daneben auch Reaktion an einem Dialkylaminostickstoff und, aufgrund der hohen  $\pi$ -Elektronendichte, Kernalkylierung<sup>3a)</sup> zu erwägen.

In Vorversuchen haben wir Alkylierungen mit Methyljodid, Dimethylsulfat, *p*-Toluolsulfonsäure-methylester, Trimethyloxonium-tetrafluoroborat und Methyljodid/Silberperchlorat in verschiedenen Solventien durchgeführt. Die Umsetzung verläuft optimal, wenn die in absol. Benzol gelösten Nitrosobenzole **4** bei Raumtemperatur mit der 1–1.1fachen Menge *p*-Toluolsulfonsäure-methylester bzw. Äthyljodid gerührt und mit fortschreitender Reaktion bis zum Sieden erhitzt werden. Dabei scheiden sich **9a–d** in feinkristalliner Form ab; die Verbindungen sind nach gründlichem Waschen mit absol. Äther analysenrein. Die Bis(dialkylamino)nitrosobenzole **7** und **8** reagieren analog mit Äthyljodid zu **10a, b**.



	NR <sub>2</sub>	R'	R''	X	
<b>4a</b>	Pyrrolidino	Pyrrolidino	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub>	<b>9a</b>
<b>4b</b>	Dimethylamino	Dimethylamino	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub>	<b>b</b>
<b>4d</b>	Morpholino	Morpholino	CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub>	<b>c</b>
<b>4b</b>	Dimethylamino	Dimethylamino	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	J	<b>d</b>
<b>7</b>	Pyrrolidino	H <sup>γ</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	J	<b>10a</b>
<b>8</b>	Dimethylamino	H <sup>γ</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	J	<b>b</b>

Schon aufgrund der chem. Verschiebung der Alkylprotonen in den Reaktionsprodukten (Tab. 1: Methyl-Singulett  $\delta = 4.14$  ppm, Äthyl-Quadruplett 4.43 bzw. 4.55) ist eine Kernalkylierung auszuschließen. Gegen die  $\sigma$ -Komplex-Struktur **11** und für die salzartigen Verbindungen **9** und **10** spricht zudem, daß keine Kopplung zwischen 1-H und den  $\alpha$ -Protonen der Alkylreste gefunden wird, wie sie 1-Alkylphenoniumsalze sonst aufweisen (6.5 Hz)<sup>3a, 33)</sup>. Sowohl **11** wie die tautomere Oxim-

<sup>30)</sup> A. Burawoy, J. Chem. Soc. 1939, 1183.

<sup>31)</sup> L. Knorr, Ber. Deut. Chem. Ges. 30, 933 (1897).

<sup>32)</sup> S. Hünig, G. Büttner, J. Cramer, L. Geldern, H. Hansen und E. Lücke, Chem. Ber. 102, 2093 (1969).

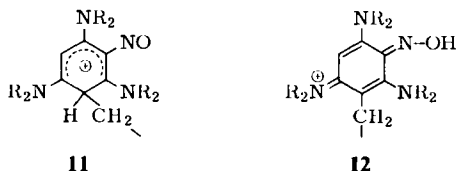
<sup>33)</sup> P. Fischer und F. Blobel, unveröffentlichte Versuche 1972.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der 1-Alkoxyimino-2,4,6-tris(dialkylamino)- und -2,4-bis(dialkylamino)phenoniumsalze **9a** – **d** und **10a**, **b** [ $\delta$  (ppm)<sup>a)</sup>, *J* (Hz); gesätt. Lösung (0.3 – 0.7 M) in CD<sub>3</sub>CN, 30°C, TMS als int. Standard]

	NR <sub>2</sub>	OR''	H $\alpha$	HB	J $\alpha\beta$	R'	X
<b>9a</b>	H <sub>2</sub> $\beta$	OCH <sub>3</sub>	4.91 (d)	5.01 (d)	2.13	Pyrrolidino	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> 2.31 (s)
	H <sub>2</sub> $\alpha$						
<b>9b</b>	N – CH <sub>3</sub> <sup>anti</sup>	OCH <sub>3</sub>	5.10 <sub>5</sub> (d)	5.22 <sub>5</sub> (d)	2.32	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> 2.31 (s)
	N – CH <sub>3</sub> <sup>p</sup>						
	N – CH <sub>3</sub> <sup>syn</sup>						
<b>9c</b>	~3.67 (m)	OCH <sub>3</sub>	5.65 (d)	5.77 (d)	2.38	Morpholino	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> 2.31 (s)
<b>9d</b>	N – CH <sub>3</sub> <sup>anti</sup>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.15 <sub>5</sub> (d)	5.29 (d)	2.27	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	N – CH <sub>3</sub> <sup>p</sup>	4.43 (q)					
	N – CH <sub>3</sub> <sup>syn</sup>	1.35 (t)					
<b>10a</b>	H <sub>2</sub> $\beta$	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.42 <sub>5</sub> (d)	7.07 (dd)	2.13	Hy 7.47 (d) J $\beta\gamma$ 10.5	
	H <sub>2</sub> $\alpha$						
<b>6</b>	H <sub>2</sub> $\beta$	OH	5.36 (d)	6.82 (dd)		Hy 7.56 (d) J $\beta\gamma$ 10.3	
	H <sub>2</sub> $\alpha$						
<b>10b</b>	N – CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.60 (d)	7.16 (dd)	2.15	Hy 7.49 (d) J $\beta\gamma$ 10.6	

a) s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, t = Triplet, q = Quadruplett, m = Multipl. Die AB- und ABX-Spektren sind exakt berechnet.

form **12** besäßen überdies nur noch ein aromatisches H-Atom, während die Spektren von **9a–d** zwei chemisch deutlich verschiedene, über eine typische *m*-Kopplung von  $\sim 2$  Hz magnetisch verknüpfte Arylprotonen zeigen.



Zwischen Reaktion am Nitroso-O und an einem der Aminostickstoffe – die Spektren in Tab. 1 sind grundsätzlich mit beidem vereinbar – kann anhand der NMR-Daten der Alkylierungsprodukte von Triaminobenzolen entschieden werden. **2b** reagiert mit Methyl- bzw. Äthyljodid an einem Dimethylaminoest; das Singulett der CH<sub>3</sub>-Gruppen am quartären Stickstoff liegt bei  $\delta = 3.52$  ppm, das Quadruplett der CH<sub>2</sub>-Protonen bei 3.92 (CDCl<sub>3</sub>)<sup>33</sup> – somit bei jeweils um 0.5 ppm höherem Feld als die entsprechenden Alkylsignale in **9** und **10**. Im Vergleich zu den freien Aminobenzolen **2** werden die Resonanzen der  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffe der in Reaktion tretenden NR<sub>2</sub>-Gruppe bei der Quartärisierung zu tieferem Feld verschoben; die NCH<sub>2</sub>-Piperidinprotonen im *N*-(3,5-Dipyrrolidinophenyl)-*N*-methyl-piperidiniumjodid absorbieren bei  $\delta = 4.40$  ppm<sup>33</sup>). Da die NCH<sub>2</sub>- bzw. NCH<sub>3</sub>-Signale von **9** und **10** gegenüber den Resonanzen des bei der Umsetzung eingebauten Alkylrestes jeweils deutlich zu höherem Feld abgesetzt sind (Tab. 1), muß Reaktion an einem Dialkylaminostickstoff ausgeschlossen werden; die Alkylierungsprodukte liegen demnach als 1-(Alkoxyimino)phenoniumsalze vor.

Wie bereits aus dieser Bezeichnung hervorgeht, besteht zwischen C-1 und dem alkoxy-substituierten Stickstoff eine essentielle Doppelbindung. Die Arylprotonen H <sup>$\alpha$</sup>  und H <sup>$\beta$</sup>  im Resonanzhybrid **13a** sind somit zu OR *anti*- bzw. *syn*-ständig. Aufgrund der Anisotropie der Oximfunktion<sup>34,35</sup> erscheint H <sup>$\beta$</sup>  (*syn*) bei tieferem Feld als H <sup>$\alpha$</sup> ; eine analoge Aufspaltung weisen die N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Reste an C-2 bzw. C-6 in den Tris(dimethylamino)benzol-Derivaten **9b** und **d** auf. Bei 83°C zeigen die CD<sub>3</sub>CN-Spektren lediglich aufgrund der Temperaturerhöhung verbesserte Auflösung; in [D<sub>6</sub>]DMSO tritt bei 140°C Zersetzung ein, bevor es gelingt, eine Rotation um die C(1)–N-Doppelbindung – im Sinne der Grenzstrukturen **13b**, **c** – auf der NMR-Zeitskala sichtbar zu machen.



Auch die UV-Spektren sprechen eindeutig für die angegebene Struktur der Alkylierungsprodukte. Aromatische Nitrosoverbindungen sind durch eine brillant-grüne Farbe charakterisiert; die zugrundeliegende Lichtabsorption ist zweifelsfrei einem

<sup>34</sup>) M. Dvolaitzky und A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1988 (1965).

<sup>35</sup>) R. K. Norris und S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **19**, 835 (1966).



$n\text{-}\pi^*$ -Übergang vom freien Elektronenpaar am Nitrosostickstoff in das  $\text{NO-}\pi^*$ -Niveau zuzuweisen<sup>36</sup>). Durch einen Vergleich der UV-Spektren von *p*-Nitrosoanisol, *O*-Methyl-*p*-benzochinonmonoxim und *p*-Nitrosophenol sowie der entsprechenden Verbindungen aus der Naphthalinreihe konnten *Havinga* und Mitarbb.<sup>37</sup>) andererseits zeigen, daß ein Verschwinden der  $n\text{-}\pi^*$ -Bande beweisend ist für den Verlust des  $\text{N=O}$ -Chromophors. Daher kann die Intensität der Absorption im Bereich von 700 nm als Maß für die Lage des Nitrosobenzol-Chinonoxim-Tautomeriegleichgewichts bei Nitrosophenolen und Nitrosoanilinen<sup>36,38</sup>) dienen.

Bei den tiefroten Salzen **9** und **10** ist ebenfalls die für die Ausgangsverbindungen charakteristische  $n\text{-}\pi^*$ -Bande zwischen 600 und 700 nm (in Dioxan<sup>13</sup>) vollständig verschwunden; stattdessen erscheint eine neue Absorption um 500–510 nm (Tab. 2). Eine Korrelation der UV-Daten von **9** und **10** mit denen anderer Chinonoxime ist nicht möglich, da kein auch nur annähernd so elektronenreiches System bislang in der Literatur beschrieben ist. Lösungsmittel haben nur geringen Einfluß auf die Gestalt der Spektren, wie ein Vergleich der Bandenlagen von **9b** in Dioxan, Acetonitril und Methanol lehrt (Tab. 2). Dies ist ein weiterer Hinweis auf die chinoide Natur dieser Verbindungen, da *N,N*-Dimethyl-*p*-nitrosoanilin andererseits starke Solvatochromie nicht nur der  $n\text{-}\pi^*$ -, sondern auch der  $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande zeigt, für die beim Übergang Dioxan  $\rightarrow$  Methanol eine Rotverschiebung von 11 nm angegeben wird<sup>39</sup>). Auch das Gegenion scheint nur geringen Effekt auf das Spektrum auszuüben (**9b** bzw. **9d**).

Die NMR-Spektren, die man von den bei der Umsetzung der (Dialkylamino)-benzole **2** und **5** primär isolierten Salzen erhält, sind nicht sehr schön, zeigen aber vergleichbare Gestalt wie die der entsprechenden *O*-Alkylverbindungen **9** und **10** (als Beispiel s. Tab. 1: **10a** bzw. **6**). Die UV-Spektren hingegen weisen, wie die Gegenüberstellung in Tab. 2 lehrt, so weitgehende Übereinstimmung auf, daß die 1-(Hydroxyimino)phenonium-Struktur für die Zwischenprodukte **3** und **6** als gesichert gelten kann. Die teilweise relativ großen Diskrepanzen in den  $\epsilon$ -Werten sind zum einen darauf zurückzuführen, daß die Salze nicht analysenrein zu erhalten waren, zum anderen liegen sie sicher in der unterschiedlichen Polarisierbarkeit von  $\text{O-C}$ -

<sup>36</sup>) Zusammenfassende Literaturübersicht: *C. N. R. Rao* und *K. R. Bhaskar*, *Spectroscopy of the Nitroso Group*, S. 147–152, in *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups*, Bd. 1, Herausgeber *H. Feuer*, Interscience Publishers, New York 1969.

<sup>37</sup>) *A. Schors*, *A. Kraaijeveld* und *E. Havinga*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **74**, 1243 (1955).

<sup>38</sup>) *Norris* und *Sternhell*<sup>35</sup>) haben als Kriterium zur Ermittlung des Tautomeriegleichgewichts kernmethylierter Nitrosophenole neben UV-Spektren auch die Kopplungskonstante  $J_{2,3}$  im *O*-Methyl-*p*-benzochinonmonoxim herangezogen, die den für eine *cis*-Kopplung über eine olefinische Doppelbindung typischen Wert von 10.5 Hz aufweist; für *o*-Kopplung in einem Aromaten dagegen wären 7.5–8.5 Hz zu erwarten. Die experimentell gefundene Aufspaltung des 5-H-Signals von  $\sim 10$  Hz bei den 2-, 3- und 2,3-dimethylsubstituierten 4-Nitrosophenolen wird als Beweis für deren chinoiden Charakter gewertet, obgleich ein sich — auf der NMR-Zeitskala — rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen Oxim und bis zu 20% Nitrosophenol keinen wesentlich anderen Befund ergäbe. Die Identität zwischen der Kopplungskonstante im *O*-Methyl-oxim und dem exakt berechneten Wert von 10.6 Hz für  $J_{5,6}$  in **10a** zeigt jedoch vergleichbare Elektronenverteilung in beiden Molekeln an und stützt die chinoide Strukturzuordnung für unsere Alkylierungsprodukte weiter ab.

<sup>39</sup>) *G. Matsubayashi*, *Y. Takaya* und *T. Tanaka*, *Spectrochim. Acta*, Part A **26**, 1851 (1970).

Tab. 2. UV-Daten der 1-Alkoxyimino-2,4,6-tris(dialkylamino)- und -2,4-bis(dialkylamino)phenoniumsalze **9a**–**d**, **10a**, **b** sowie der entsprechenden 1-Hydroxyimino-Verbindungen **3a**–**d** und **6** [ $\lambda_{\text{max}}$  (nm), ( $\epsilon$ )]

Solvens <sup>a)</sup>	1. Bande <sup>b)</sup>	2. Bande	3. Bande	1. Bande <sup>b,c)</sup>	2. Bande <sup>c)</sup>	3. Bande <sup>c)</sup>	Solvens <sup>a)</sup>
<b>9a</b>	M 254 (23900)	377 (17900)	512 (5460)	248 (13500)	372 (9900)	518 (1920)	M <b>3a</b>
<b>9b</b>	D 254 (19500)	370 (13500)	504 (4450)	249 (17100)	367 (10600)	488 (3380)	A <b>3b</b>
	A 252 (21500)	371 (15700)	501 (5160)	248 (17300)	366 (11100)	488 (3520)	M
	M 252 (21100)	371 (15400)	500 (4980)	249 (24200)	368.5 (17300)	484.5 (4980)	M <b>4b</b>
<b>9d</b>	M 252 (22700)	371 (16600)	502 (5420)	259 (17700)	375 (17200)	500 (4100)	M <b>3c</b>
<b>9c</b>	M 259 (20900)	384 (16900)	508 (5840)	256 (16300)	383 (15400)	488 (3940)	M <b>3d</b>
<b>10a</b>	M 250 (19800)	338 (19700)	511 (7640)	248 (19100)	328 (14700)	498 (6700)	M <b>6</b>
<b>b</b>	M 250 (13500)	341 (13600)	496 (4970)				

<sup>a)</sup> M = Methanol, D = Dioxan, A = Acetonitril.

<sup>b)</sup> Die erste Bande zeigt bei allen Verbindungen eine mehr oder minder stark ausgeprägte Schulter bei  $\sim 280$  nm.

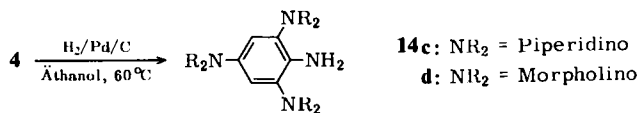
<sup>c)</sup> Da die Nitrate **3a**–**d** nicht analysieren sind, bieten die angegebenen Molarextinktionen nur einen Anhaltspunkt für die tatsächlichen Werte.

und O—H-Bindung begründet (s. **10a** bzw. **6**). Ein Vergleich der Bandenlage und Molarextinktion von **3b** in Acetonitril und Methanol zeigt dieselbe Solvensunabhängigkeit des UV-Spektrums, die wir bereits bei **9b** festgestellt und als Hinweis auf den chinoiden Charakter gewertet hatten.

Die NO-Funktion in den (Dialkylamino)nitrosobenzolen **4** und **7** ist demnach ausreichend basisch, um Säureprotonen quantitativ zu binden. Einen Hinweis auf die Stärke dieser Basizität vermittelt das UV-Spektrum von 1,3,5-Tris(dimethylamino)-2-nitrosobenzol (**4b**) in Methanol (Tab. 2), das genau dieselben Banden aufweist wie das bei der Nitrosierung isolierte Zwischenprodukt **3b** (zur Divergenz in den Molarextinktionen s. o.). **4b** liegt somit in CH<sub>3</sub>OH bereits in chinoider Form vor<sup>40)</sup>, während beim *p*-Dimethylamino-nitrosobenzol der N=O-Chromophor auch in Methanol erhalten bleibt, wie die — gegenüber Dioxan lediglich hypsochrom verschobene — Absorption bei 662 nm beweist<sup>39)</sup>.

#### 4. Reduktion und Diazotierung von (Dialkylamino)nitrosobenzolen

Ein Weg zur Darstellung von Diazoniumsalzen aus den Nitrosobenzolen **4a—d** führt über die Aminoverbindungen. Die Reduktion monomerer Nitrosoaromaten zu Aminen, die zumeist leicht abläuft, ist bei *o,o'*-disubstituierten Derivaten erschwert<sup>41)</sup>. Entsprechend werden bei der Umsetzung mit NaBH<sub>4</sub>/Pd/C, Zn/Äthanol oder SnCl<sub>2</sub>/Säure jeweils wieder die Ausgangsverbindungen isoliert; die katalytische Hydrierung mit Pd/Aktivkohle in Äthanol bei 60°C gelingt dagegen glatt. Die Aniline **14c, d** sind in alkoholischer Lösung mäßig oxidationsempfindlich; in kristalliner Form lassen sie sich unbedenklich an der Luft handhaben. Bei der Reduktion von **4a** entfärbt sich die Lösung ebenfalls unter Aufnahme der berechneten Menge H<sub>2</sub>. Selbst unter Ausschluß von Luftsauerstoff tritt aber bei der Aufarbeitung Rotfärbung auf; es scheiden sich dunkle Schmierer ab, so daß 2,4,6-Tripyrrolidinoanilin nicht rein dargestellt werden konnte. Tris(dialkylamino)nitrosobenzole mit Dimethylamino-Substituenten ergaben bei der Hydrierung denselben Befund.



Die Struktur der Amine **14** ist durch Elementaranalyse und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gesichert; **14d** wurde zusätzlich mit Benzaldehyd zum Aldimin und mit *p*-Chlorphenylisocyanat zum entsprechenden Harnstoff umgesetzt (s. exp. Teil). Im Kernresonanzspektrum von **14c, d** erscheinen die Arylprotonen 4,6-H gegenüber den Tris(dialkylamino)benzolen **2c, d** zu tieferem Feld verschoben. Dies beruht sicher weitgehend auf einem „buttressing“-Effekt der drei zueinander *o*-ständigen Substituenten und nicht auf einer Verdrillung der zur NH<sub>2</sub>-Funktion benachbarten Dialkylaminoreste<sup>42)</sup>.

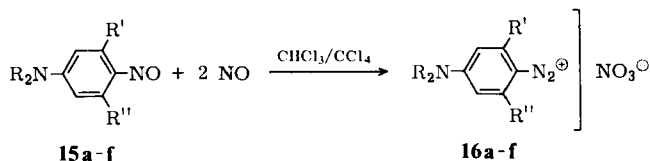
<sup>40)</sup> Die übrigen Tris(dialkylamino)nitrosobenzole verhalten sich analog, sie zeigen in Methanol ebenfalls UV-Spektren, die denen der entsprechenden *O*-Alkylderivate (s. Tab. 2) vergleichbar sind<sup>13)</sup>.

<sup>41)</sup> P. D. Bartlett, M. Roha und R. M. Stiles, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2349 (1954).

<sup>42)</sup> F. Effenberger, E. Auer und P. Fischer, Chem. Ber. **103**, 1440 (1970).

Beim Versuch, **14c** mit  $\text{NaNO}_2$  unter verschiedenen Bedingungen zu diazotieren, gelang es nicht, eine einheitliche Substanz zu isolieren. Eine intensive Bande im IR-Spektrum des Rohproduktes (nicht analysenrein) bei  $2108\text{ cm}^{-1}$  (KBr-Preßling) zeigt zwar an, daß — unter anderem — 2,4,6-Tripiperidinobenzoldiazonium-Salz gebildet worden ist, im NMR-Spektrum (Lösung!) sind aber nur Signale protonierter Piperidinobenzole zu erkennen<sup>43)</sup>.

Einen Weg zu Diazoniumsalzen, der völlig säurefreies Arbeiten erlaubt, haben wir bereits unter 2. bei der Diskussion der Umsetzung mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  aufgezeigt; die Bildung von Diazoniumverbindungen als Neben-<sup>24,28)</sup> bzw. Hauptprodukt<sup>21)</sup> aus Dialkylamino- und Methoxyaromaten mit Distickstofftetroxid wird über eine Folgereaktion primär gebildeter Nitrosobenzole mit Stickoxiden formuliert. *Bamberger*<sup>27)</sup> hat dieses Darstellungsverfahren für Benzoldiazoniumsalze bei der Umsetzung von von *p*-Methyl-, *p*-Brom- und unsubstituiertem Nitrosobenzol mit NO-Radikalen entdeckt; russische Autoren<sup>44)</sup> haben die Anwendungsbreite der Synthese untersucht und berichten, daß die Reaktion mit NO unterbleibt, wenn die Struktur des Nitroso-substrats auf die chinoide Form hin verschoben ist. Für die direkte Diazotierung nicht desaktivierter Aromaten mit überschüssiger  $\text{HNO}_2$ <sup>45)</sup> haben *Tedder* und Mitarb.<sup>46)</sup> Nitrosobenzole als Zwischenstufe gesichert; auch hierbei ist entscheidend, daß die NO-Verbindung in Lösung bleibt und die Acidität der Lösung niedrig genug ist, daß keine Chinoniminoxim-Salze gebildet werden, da diese sich nicht mehr zu Diazoniumsalzen umsetzen<sup>47)</sup>. UV- und NMR-Spektren zeigen, daß mit zunehmender Substitution durch Dialkylaminogruppen der Grundzustand von Nitrosoaromaten mehr und mehr chinoiden Charakter annimmt<sup>13)</sup>. Wir haben daher zuerst die einfachen *p*-Dialkylamino-nitrosobenzole **15a–d** mit NO-Gas umgesetzt, denn die entsprechenden Diazoniumverbindungen sind als Tetrafluorborate bereits dargestellt und in Form ihrer Kupplungsprodukte mit  $\beta$ -Naphthol charakterisiert worden<sup>48)</sup>.



	NR <sub>2</sub>	R <sup>1</sup>	R <sup>11</sup>
<b>a</b>	Pyrrolidino	H	H
<b>b</b>	Dimethylamino	H	H
<b>c</b>	Piperidino	H	H
<b>d</b>	Morpholino	H	H
<b>e</b>	Dimethylamino	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>f</b>	Dimethylamino	OCH <sub>3</sub>	H

<sup>43)</sup> Diese Versuche verdanken wir Dr. *J. Daub*, der auch die Reduktion der Nitrosoverbindungen mitbearbeitet hat.

<sup>44)</sup> *A. N. Nesmeyanov* und *S. T. Ioffe*, Zh. Obshch. Khim. (J. allg. Chem. russ.) **11**, 392 (1941) [C. A. **35**, 58692 (1941)].

<sup>45)</sup> *E. Bamberger*, Ber. Deut. Chem. Ges. **51**, 634 (1918).

<sup>46)</sup> *J. M. Tedder* und *G. Theaker*, Tetrahedron **5**, 288 (1959).

<sup>47)</sup> *H. P. Patel* und *J. M. Tedder*, J. Chem. Soc. **1963**, 4889.

<sup>48)</sup> *C. Sellers* und *H. Suschitzky*, J. Chem. Soc. **1965**, 6186.

Tab. 3. Spektroskopische Daten, der 4-Dialkylaminobenzoldiazonium-nitrate **16a** – **f**

	3,5-H <sup>b)</sup>	<sup>1</sup> H-NMR-Daten in $\delta$ (ppm) <sup>a)</sup> , $J$ (Hz) 2,6-H <sup>b)</sup>		4-NR <sub>2</sub>	N $\equiv$ N <sup>⊖</sup> - Bande (cm <sup>-1</sup> ) <sup>c)</sup>
<b>16a</b>	6.84	8.17	9.2	CH <sub>2</sub> <sup>β</sup> 1.95 (m) NCH <sub>2</sub> 3.51 (m)	2161
<b>b</b>	7.045	8.26	9.7	NCH <sub>3</sub> 3.24 (s)	2190
<b>c<sup>d)</sup></b>	7.28	8.28	9.6	CH <sub>3</sub> <sup>β,γ</sup> 1.65 (m) NCH <sub>2</sub> 3.75 (m)	2157
<b>d</b>	7.305	8.335	9.8	NCH <sub>2</sub> 3.75 (s) OCH <sub>2</sub>	2163
<b>e</b>	6.90 (s)	2,6-CH <sub>3</sub> 2.50 (s)	—	NCH <sub>3</sub> 3.25 (s)	2140
<b>f</b>	3-H 6.48 (d) 5-H 6.83 (dd)	2-OCH <sub>3</sub> 4.13 (s) 6-H 8.11 (d)	$J_{5,6}$ 9.90 $J_{3,5}$ 2.10	NCH <sub>3</sub> 3.31 (s)	2158

a) In [D<sub>6</sub>]DMSO, 25°C, TMS als int. Standard.

b) Analysiert als AA'XX'-Spektrum; dabei gibt  $J$  die Summe von *o*- und *p*-Kopplung an ( $J_{2,3} + 2,5$ ).

c) KBr-Preßling.

d) Substanz zersetzt sich während der Messung.

Die Umsetzung wird in einem Gemisch aus absol. CHCl<sub>3</sub> und CCl<sub>4</sub> unter Stickstoff durchgeführt. Die isolierten, in amorphem Zustand gelben Diazonium-nitrate **16a** – **d** (intensive UV-Bande bei 370–375 nm) lassen sich umkristallisieren bzw. umfällen und sind unter Lichtausschluß längere Zeit unzersetzt haltbar. Ihre Struktur ist durch Elementaranalyse, durch die aufgrund des +M-Substituenten in *p*-Stellung stark erniedrigte N $\equiv$ N-Frequenz im IR-Spektrum<sup>49)</sup> und durch <sup>1</sup>H-NMR-Daten gesichert (Tab. 3). Die zur N<sub>2</sub><sup>⊖</sup>-Funktion *o*-ständigen Protonen sind stark paramagnetisch verschoben, so daß ein klares AA'XX'-Spektrum resultiert. Mit der abnehmend positiv elektromeren Kraft der NR<sub>2</sub>-Gruppen in der Reihe **16a** → **d** und der sich entsprechend verringernden  $\pi$ -Elektronendichte im Aromaten wandern die 3,5-H- und – weniger ausgeprägt – auch die 2,6-H-Resonanzen zu niedrigerem Feld. Für die IR-Diazoniumbande läßt sich eine analoge Korrelation nicht beobachten.

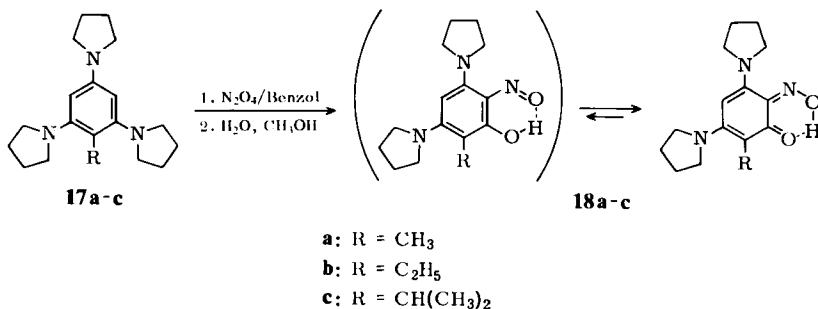
Zur Nitrosogruppe *o*-ständige Substituenten führen zu keiner sterischen Behinderung der Umsetzung mit NO-Radikalen, wie die glatte Reaktion von **15e** zeigt. 4-Dimethylamino-2-methoxy-1-nitrosobenzol (**15f**) bildet gleichfalls in guter Ausbeute das Diazoniumsalz (**16f**); mit 2,4-Bis(dimethylamino)-1-nitrosobenzol (**8**) erhält man nur eine undefinierbare Schmiere, deren IR-Spektrum keine N $\equiv$ N-Schwingung zeigt. **4c** reagiert analog, so daß auch auf diesem Weg die elektronenreicheren 2,4,6-Tris(dialkylamino)benzoldiazoniumsalze – zumindest in isoliertem Zustand – nicht zugänglich sind.

### 5. Reaktion von 2-Alkyl-1,3,5-tripyrrolidinobenzolen mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Von besonderem Interesse wären, wie eingangs erwähnt, Benzoldiazoniumsalze mit Dialkylaminogruppen, die gegen die Aromatenebene verdreht sind; wir haben daher versucht, die Alkyl-tripyrrolidinobenzole **17a** – **c** in analoger Weise zu nitro-

<sup>49)</sup> K. B. Whetsel, G. F. Hawkins und F. E. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3360 (1956).

sieren. Im Verlauf der Umsetzung von **17a** mit  $N_2O_4$  setzt sich ein dunkles hochviskoses Produkt ab, das nicht in kristalline Form übergeführt und dessen Struktur auch spektroskopisch nicht geklärt werden konnte. Beim Digerieren mit Wasser bleibt ein tiefviolett Pulver zurück, das bei  $330-340^\circ C$  schmilzt und aus Methanol in violetten Kristallen anfällt (Schmp.  $339-343^\circ C$ ). 2-Äthyl- und 2-Isopropyl-1,3,5-tripyrrolidinobenzol reagieren vergleichbar, doch fallen die entsprechenden violetten Produkte in wesentlich schlechteren Ausbeuten an. Nach Elementaranalyse, Mol.-Massebestimmung und spektroskopischen Daten liegen hierbei die Nitrosophenole **18** vor.



Analyse wie relative Intensitäten der einzelnen NMR-Signale (Tab. 4) zeigen, daß die Reaktion zur Abspaltung einer Pyrrolidinogruppe geführt hat. Unklar ist jedoch, ob bei der Umsetzung zuerst Hydrolyse der einen zum Alkylrest *o*-ständigen NR<sub>2</sub>-Funktion und dann Nitrosierung erfolgt oder ob die Aminogruppe aus dem nitrosierten Produkt eliminiert wird. In Anbetracht der verschwindend geringen Ausbeuten an **18b** und besonders an **18c** erscheint es wenig sinnvoll, einen Mechanismus zu formulieren. Als Analogie sei nur angeführt, daß auch Tripyrrolidinobenzol beim Erhitzen in Säure quantitativ zu 3,5-Dipyrrolidinophenol hydrolysiert wird<sup>50</sup>.

Die UV-Spektren von **18a, b** sind unabhängig vom Lösungsmittel, und es fehlt die langwellige  $n-\pi^*$ -Bande. Diese Befunde charakterisieren auch die *O*-Alkyl- (**9**) und *O*-H-Salze (**3**) der Tris(dialkylamino)nitrosobenzole (Tab. 2) und zeigen, daß der Nitrososauerstoff in **18** blockiert und damit für Protonierung durch das Lösungsmittel nicht mehr verfügbar ist; dies könnte aber ebenso auf einer sehr starken Wasserstoffbrücke beruhen. H-Brücken zwischen phenolischem OH und Nitroso-O sind für 2-Nitrosophenole gesichert<sup>51</sup>. Beim 2-Nitrosophenol selbst kann nur die Phenolform nachgewiesen werden, doch verschieben +M-Substituenten in *m*-Stellung zum OH das Tautomerengleichgewicht zugunsten der Oximform, was bei der 5-Dimethylaminoverbindung besonders stark ausgeprägt ist. Es erscheint daher plausibel, daß Einführung einer weiteren NR<sub>2</sub>-Gruppe in die zweite *m*-Position wie in **18** das Gleichgewicht völlig zum Chinonoxim hin verlagert. In Einklang hiermit weisen die UV-Spektren von **18a** und **9a** in Methanol trotz des unterschiedlichen Substitutionsmusters weitgehende Übereinstimmung auf (Tabb. 4 bzw. 2).

<sup>50</sup>) U. Schirmer, Dissertation, Univ. Stuttgart 1973.

<sup>51</sup>) A. Burawoy, M. Cais, J. T. Chamberlain, F. Liversedge und A. R. Thompson, J. Chem. Soc. 1955, 3727.

Tab. 4. Spektroskopische Daten der Nitrosophenole **18a** – **c**

	<sup>1</sup> H-NMR-Daten δ (ppm) <sup>a)</sup>		UV-Banden, λ <sub>max</sub> (nm), (ε)		
			Dioxan	Acetonitril	Methanol
<b>18a</b>	CH <sub>2</sub> <sup>β</sup>	1.95 (mf)		245 (19200)	244 (18500)
	NCH <sub>2</sub>	3.60 (mf)	307 (4700)	304 (4800)	304 (5100)
		3.64 (mf)	386 (20400)	389 (19100)	387 (20000)
	CH <sub>3</sub>	2.04 (s)	508 (2600)	513 (2510)	515 (2940)
	Har	5.04 (s)			
	OH <sup>b)</sup>	20.60 (s)			
<b>18b</b>	CH <sub>2</sub> <sup>β</sup>	1.925 (mf)	—	246 (20500)	245 (19500)
		1.975 (mf)		303 (5200)	306 (5100)
	NCH <sub>2</sub>	3.59 (mf)		389 (19500)	388 (20600)
		3.645 (mf)		521 (2820)	522 (2940)
	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.06 (t)			
		2.62 (q)			
	Har	5.09 (s)			
	OH <sup>b)</sup>	20.65 (s)			
<b>18c</b>	CH <sub>2</sub> <sup>β</sup>	1.95 (m)			
	NCH <sub>2</sub>	3.60 (m)			
	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.59 (d)			
		2.98 (h)			
	Har	5.20 (s)			

<sup>a)</sup> 0.5 M in CDCl<sub>3</sub>, 30°C, TMS als int. Standard.

mf = Multiplett mit charakteristischer Feinstruktur.

<sup>b)</sup> Aufnahme bei -57°C.

Das NMR-Spektrum (30°C) von **18a** zeigt sehr scharfe und für die Pyrrolidino-  
protonen charakteristisch strukturierte Signale, doch läßt sich auf den ersten Blick  
keine OH-Resonanz entdecken. Senkt man die Proben temperatur etwas ab (+20°C),  
so wird bei sehr tiefem Feld eine breite Bande sichtbar, die sich bei weiterer Tempera-  
turverminderung rasch verschärft und zunehmend zu niedrigerem Feld verschoben  
wird. Bei -57°C beträgt die Halbwertsbreite 1.2 Hz; die Signallage von δ = 20.6 ppm  
ist unseres Wissens die niedrigste bisher für ein Brückenproton beobachtete Reso-  
nanz<sup>52)</sup>.

T (°C)	-57	-45	-22	0	8	18	27
δ (ppm)	20.60	20.54	20.43	20.29	20.24	20.16	20.10
Halbwertsbreite (Hz)	1.2	1.3	2.3	3.4	7.0	11	~20

Verschärfung wie paramagnetische Verschiebung bei Temperatursenkung sind  
typisch für Brückenprotonen und werden auch bei anderen in sehr feste Brücken  
eingebauten H-Atomen beobachtet<sup>52,53)</sup>. Bei tiefer Temperatur liegt das OH-Proton  
nahezu ausschließlich in der Brücke, Strukturen mit freiem OH bzw. lockeren inter-  
molekularen Brücken zu basischen Zentren in anderen Molekülen sind kaum mehr  
beteiligt. Mit höherer Temperatur bricht die intramolekulare Brücke dann immer  
häufiger auf. Die Verbindungen **18** liegen demnach als echte Chinonoxime vor und

<sup>52)</sup> M. Neuenschwander und H. Schaltegger, *Helv. Chim. Acta* **51**, 249 (1968).

<sup>53)</sup> U. Müller-Westerhoff, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4849 (1970).

sind nicht etwa im Sinne einer Mesomerie zwischen den beiden angegebenen tautomeren Strukturen zu beschreiben. Für die extrem kurze Brücke in 6-Aminofulven-2-aldiminen konnte Müller-Westerhoff eine derartige „nichtklassische Resonanz“, wie sie andere Autoren für analoge Systeme postuliert hatten, ebenfalls anhand NMR-spektroskopischer Koaleszenzphänome eindeutig ausschließen<sup>53</sup>).

Für die Förderung dieser Arbeiten gilt unser Dank der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Stiftung Volkswagenwerk*.

## Experimenteller Teil

Die UV-Spektren sind mit einem Cary 14, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit einem Varian A-60 bzw. T-60 aufgenommen.

### 1. Bis- und Tris(dialkylamino)nitrosobenzole

a) *2-Nitroso-1,3,5-tripyrrolidinobenzol (4a)*: 5.71 g (0.02 mol) Tripyrrolidinobenzol (**2a**)<sup>54</sup> in 200 ml Petroläther/Benzol (9:1) werden mit 2.02 g (0.022 mol) N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in 20 ml Petroläther/Benzol 1 h unter Eiskühlung und 20 min bei 20°C gerührt. Das ausgefallene violette Salz **3a** wird abgesaugt, gründlich mit Äther gewaschen und in Methanol gelöst. Dann wird mit 2 N NaOH die Base freigesetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Beim Abziehen des Benzols bleibt ein schmieriger Feststoff zurück, der aus Petroläther/Benzol (9:1) umkristallisiert wird. Ausb. 1.45 g (23%) **4a**, Schmp. 165–166°C.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O (314.4) Ber. C 68.76 H 8.33 N 17.82

Gef. C 68.49 H 8.34 N 17.64 Mol.-Masse 312 (osmometr. in HCCl<sub>3</sub>)

b) *1,3,5-Tris(dimethylamino)-2-nitrosobenzol (4b)*: Zu 12.4 g (0.06 mol) Tris(dimethylamino)benzol (**2b**)<sup>54</sup> in 200 ml Petroläther werden unter O<sub>2</sub>-Ausschluß bei 0°C während 1 h 5.57 g (60.6 mmol) N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in 25 ml Petroläther getropft. Es wird 30 min bei 20°C nachgerührt, der ausgefallene rotbraune Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 17.1 g (95%) **3b**, Schmp. 155–160°C (Zers.).

[C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>O]NO<sub>3</sub> (299.3) Ber. C 48.15 H 7.07 N 23.40 Gef. C 48.30 H 6.72 N 22.46

Die Lösung von 5.0 g **3b** in 20 ml Methanol wird mit 50 ml 1.5 N KOH versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit Benzol digeriert und der lösliche Anteil durch Zugabe von n-Hexan zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1.05 g (24%) **4b**, Schmp. 161–162°C.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O (236.3) Ber. C 60.99 H 8.53 N 23.71 Gef. C 61.09 H 8.57 N 23.52

c) *2-Nitroso-1,3,5-tripiperidinobenzol (4c)*: Zu 4.2 g (12.8 mmol) Tripiperidinobenzol (**2c**)<sup>54</sup> in 300 ml Petroläther/Benzol (1:1) werden bei 0°C 1.44 g (15.3 mmol) N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in 20 ml Lösungsmittelgemisch getropft. Es wird 10 min bei 20°C nachgerührt, das ausgefallene Salz **3c** abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Lösung des Salzes in 50 ml Methanol wird mit 20 ml 2 N NaOH mehrere h gerührt und mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Ausb. nach längerem Stehenlassen 3.3 g (72%) dunkelgrüne Kristalle, Schmp. 73–74°C, die aus Petroläther/Benzol (9:1) umkristallisiert werden. Ausb. 1.6 g (35%) **4c**, Schmp. 166 bis 167°C.

C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O (356.5) Ber. C 70.75 H 9.05 N 15.72 Gef. C 71.19 H 8.97 N 15.66

d) *1,3,5-Trimorpholino-2-nitrosobenzol (4d)*: Zu 3.3 g (0.01 mol) Trimorpholinobenzol (**2d**)<sup>54</sup> in 250 ml HCCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> (1:1) werden bei 0°C während 30 min 1.01 g (0.011 mol)

<sup>54</sup> F. Effenberger und R. Niess, Chem. Ber. **101**, 3787 (1968).



$\text{N}_2\text{O}_4$  in 20 ml  $\text{HCCl}_3/\text{CCl}_4$  (1:1) getropft. Das sofort ausfallende schwarzrote Salz **3d** wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Aus dem in Methanol gelösten Salz wird mit 3 N NaOH die Base freigesetzt, mit Chloroform extrahiert, der Auszug getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Ausb. 2.05 g (57%), Schmp. 189–190°C. Aus Benzol Ausb. 1.6 g (44%) **4d**, Schmp. 205°C.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$  (362.5) Ber. C 59.65 H 7.23 N 15.46 Gef. C 59.27 H 7.45 N 15.31

e) *1-Nitroso-2,4-dipyrrolidinobenzol* (**7**): Zu 3.24 g (15 mmol) 1,3-Dipyrrolidinobenzol (**5**)<sup>55</sup> in 80 ml Petroläther werden bei 0°C 1.51 g (16.5 mmol)  $\text{N}_2\text{O}_4$  in 15 ml Petroläther getropft. Die ausfallende dunkelrote Verbindung wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 4.5 g (quantitativ) **6**, Schmp. 152°C.

$[\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}]\text{NO}_3$  (308.3) Ber. C 54.53 H 6.54 N 18.17 Gef. C 54.64 H 6.49 N 18.03

4.4 g **6** werden in 10 ml Methanol gelöst und unter Rühren mit einem Überschuß an konz. Soda-Lösung versetzt. Die ausgefallene hellgrüne Verbindung wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über KOH getrocknet. Ausb. 3.0 g (82%, bezogen auf **5**) **7**, Schmp. 152°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$  (245.3) Ber. C 68.54 H 7.81 N 17.13 Gef. C 68.32 H 7.74 N 16.98

## 2. Alkylierung der (Dialkylamino)nitrosobenzole

a) *1-Methoxyimino-2,4,6-tripyrrolidinophenonium-tosylat* (**9a**): 0.63 g (2 mmol) **4a** werden mit 0.409 g (2.2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester in 60 ml absol. Benzol 2 Tage bei Raumtemp. gerührt; der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, erst mit absol. Benzol, dann mit absol. Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.87 g (87%), Schmp. 165–166°C.

$[\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}]\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3$  (500.7) Ber. C 62.37 H 7.25 N 11.19 S 6.40  
Gef. C 61.92 H 7.17 N 10.81 S 6.72

b) *2,4,6-Tris(dimethylamino)-1-(methoxyimino)phenonium-tosylat* (**9b**): 0.473 g (2 mmol) **4b** und 0.41 g (2.2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester werden in 90 ml absol. Benzol, wie unter a) beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0.62 g (73%), Schmp. 163 bis 164°C.

$[\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}]\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3$  (422.6) Ber. C 56.85 H 7.16 N 13.26  
Gef. C 56.68 H 7.14 N 13.14

c) *1-Methoxyimino-2,4,6-trimorpholinophenonium-tosylat* (**9c**): 0.6 g (1.66 mmol) **4d** und 0.35 g (1.87 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester werden in 105 ml absol. Benzol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Es scheidet sich ein rotes Öl ab, das abgetrennt, mit absol. Äther gewaschen und angerieben wird. Ausb. 0.73 g (80%), Schmelzbereich 90–100°C. Zur Reinigung wird nochmals mit Äther verrieben und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.64 g (70%), Schmp. 95–100°C.

$[\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_4]\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3$  (548.7) Ber. C 56.92 H 6.61 N 10.21 S 5.85  
Gef. C 56.79 H 6.59 N 10.19 S 5.61

d) *1-Äthoxyimino-2,4,6-tris(dimethylamino)phenonium-jodid* (**9d**): 0.473 g (2 mmol) **4b** und 0.31 g (2 mmol) Äthyljodid werden in 85 ml absol. Benzol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach 12 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird wie bei a) aufgearbeitet. Ausb. 0.50 g (64%), Schmp. 178–179°C.

$[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}]\text{J}$  (392.3) Ber. C 42.86 H 6.42 N 14.29 Gef. C 43.05 H 6.44 N 13.99

<sup>55</sup> F. Effenberger, G. Prossel, E. Auer und P. Fischer, Chem. Ber. **103**, 1456 (1970).

e) *1-Äthoxyimino-2,4-dipyrrolidinophenonium-jodid* (**10a**): 1.227 g (5 mmol) **7** in 80 ml absol. Benzol und 1 g (6.4 mmol) Äthyljodid werden 12 h bei 50°C, anschließend 24 h bei Raumtemp. gerührt und, wie bei a) beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 1.3 g (65%), Schmp. 136°C (Zers.).

[C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O]J (401.3) Ber. C 47.89 H 6.03 N 10.47 Gef. C 47.90 H 6.02 N 10.23

f) *1-Äthoxyimino-2,4-bis(dimethylamino)phenonium-jodid* (**10b**): 0.97 g (5 mmol) 2,4-Bis(dimethylamino)-1-nitrosobenzol (**8**) und 0.94 g (6 mmol) Äthyljodid werden in 120 ml absol. Benzol wie bei e) umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0.85 g (49%), ab 122°C langsame Zersetzung.

[C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O]J (349.2) Ber. C 41.27 H 5.77 N 12.04 Gef. C 41.00 H 5.70 N 11.96

### 3. 2,4,6-Tris(dialkylamino)aniline

a) *2,4,6-Tripiperidinoanilin* (**14c**): Zu einer mit H<sub>2</sub> gesättigten Suspension von 0.9 g Pd/Aktivkohle in 1 Liter Äthanol werden 7.5 g (21 mmol) fein zerriebenes **4c** gegeben. Es wird bis zum Ende der H<sub>2</sub>-Aufnahme (914 ml, 41 mmol) hydriert, dann unter Luftausschluß der Katalysator abgesaugt und der Alkohol abdestilliert. Ausb. 5.7 g (80%) graue Kristalle, Schmp. 125°C; aus Äthanol farblose Kristalle, 5.4 g (75%), Schmp. 125°C.

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub> (342.5) Ber. C 73.63 H 10.01 N 16.36 Gef. C 73.45 H 9.95 N 16.14

b) *2,4,6-Trimorpholinoanilin* (**14d**): 8 g (22 mmol) **4d** werden in 1.5 Liter Äthanol wie bei a) hydriert (H<sub>2</sub>-Aufnahme 990 ml, 44 mmol). Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, filtriert und auf 100 ml eingengt. Ausb. 7.2 g (93%) farblose Kristalle, Schmp. 210–211°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): NCH<sub>2</sub> δ = 2.95, 3.02 ppm (m), OCH<sub>2</sub> 3.86 (m), NH<sub>2</sub> ~ 4.0, H<sup>ar</sup> 6.46 (s).

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (348.5) Ber. C 62.04 H 8.10 N 16.08 Gef. C 61.81 H 8.12 N 16.28

c) *N-(4-Chlorphenyl)-N'-(2,4,6-trimorpholinophenyl)harnstoff*: Zu 1.16 g (3.3 mmol) **14d** in 80 ml absol. Benzol werden unter Rühren 0.507 g (3.3 mmol) 4-Chlorphenylisocyanat in 20 ml Benzol getropft. Nach 12 h wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.1 g (66%) farbloses Pulver, Schmp. 253–254°C; aus Äthanol farblose, verfilzte Nadeln, Schmp. 255°C.

C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>4</sub> (502.0) Ber. C 59.81 H 6.43 N 13.95 Cl 7.06  
Gef. C 59.60 H 6.40 N 14.07 Cl 7.24

d) *N-Benzyliden-2,4,6-trimorpholinoanilin*: 1.16 g (3.3 mmol) **14d** und 0.86 g (8 mmol) Benzaldehyd werden in 50 ml absol. Benzol 4 h unter Rückfluß erhitzt; nach 12 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgezogen. Der schmierige Rückstand, der beim Anreiben mit Äther erstarrt, wird aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (49%) gelbe Kristalle, Schmp. 236–237°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): NCH<sub>2</sub> δ = 2.91 ppm (m), OCH<sub>2</sub> 3.77 (m), H<sup>ar</sup> 6.36 (s), =CH– 8.59 (s).

C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (436.6) Ber. C 68.78 H 7.39 N 12.84 Gef. C 68.50 H 7.36 N 12.67

### 4. Umsetzung von (Dialkylamino)nitrosobenzolen mit NO

*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Die Lösung des Nitrosobenzols in einem Gemisch aus absol. CHCl<sub>3</sub> und CCl<sub>4</sub> wird 5 min mit Reinststickstoff begast. Dann wird solange NO-Gas, das frisch dargestellt und über 2 Waschflaschen mit 90proz. bzw. konz. Schwefelsäure gereinigt wird, in die Lösung eingeleitet, bis sich die grüne Färbung der Nitrosoverbindung weitgehend aufgehellt und dabei ein grünlich-gelber Niederschlag abgeschieden hat. Es wird gründlich mit N<sub>2</sub> nachgespült, das ausgefallene Diazonium-nitrat wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wird in heißem Acetonitril gelöst und mit Äther

Tab. 5. Umsetzung von *p*-Nitroso-dialkylaminobenzolen mit Stickstoffmonoxid

einges. Nitroso- benzol	g	ml CHCl <sub>3</sub> / ml CCl <sub>4</sub>	Reakt.- Zeit (min)	Produkt			Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
				g Ausb. (%)	Form	Schmp. (Zers.)		C	H	N	
<b>15a</b> <sup>a)</sup>	1.5	20/20	30	4-Pyrrolidino- <b>(16a)</b>	1.58 (79)	gelbgrüne Krist.	111—113°C	[C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> (236.3)	Ber. 50.84 Gef. 50.88	5.12 5.22	23.72 23.53
<b>15b</b>	1.8	15/25	60	4-Dimethylamino- <b>(16b)</b>	1.22 (49)	gelbe Krist.	128°C	[C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> (210.2)	Ber. 45.71 Gef. 45.77	4.80 4.77	26.66 26.35
<b>15c</b> <sup>b)</sup>	1.2	10/20	20	4-Piperidino- <b>(16c)</b>	1.15 (73)	gelbes Pulver	101—103°C	[C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> (250.3)	Ber. 52.79 Gef. 52.53	5.64 5.73	22.39 22.27
<b>15d</b> <sup>c)</sup>	3.0	40/—	90	4-Morpholino- <b>(16d)</b>	1.23 (32)	grünlän- zende Krist.	137°C	[C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O]NO <sub>3</sub> (252.3)	Ber. 47.62 Gef. 47.82	4.80 4.80	22.22 22.13
<b>15e</b> <sup>d)</sup>	1.2	10/25	30	2,6-Dimethyl-4- dimethylamino- <b>(16e)</b>	1.09 (68)	ockerfarb. Krist.	130°C	[C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> (238.3)	Ber. 50.41 Gef. 50.24	5.92 5.81	23.52 23.69
<b>15f</b> <sup>e)</sup>	1.0	10/25	90	2-Methoxy-4-di- methylamino- <b>(16f)</b>	0.70 (53)	gelbgrüne Blättchen	143—148°C (sintern)	[C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O]NO <sub>3</sub> (240.2)	Ber. 45.00 Gef. 45.11	5.04 5.06	23.33 23.29

a) *W. Reppe*, *Liebigs Ann. Chem.* **596**, 80 (1955).b) *A. N. Burns* und *A. P. Tudge*, *Can. J. Chem.* **30**, 71 (1952).c) *M. J. Crossley*, *C. Hofmann* und *P. Dreisbach*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 584 (1952).d) *O. Diels* und *K. Alder*, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **60**, 716 (1927).e) *L. F. Fieser* und *H. T. Thomson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 376 (1939).

bzw. 1,2-Dimethoxyäthan vorsichtig zur Kristallisation gebracht. Die experimentellen Daten für die einzelnen Umsetzungen sind in Tab. 5 zusammengestellt; die Ausbeuten sind nicht optimiert und können durch Aufarbeiten der Mutterlaugen erhöht werden.

5. Umsetzung von 2-Alkyl-1,3,5-tris(dialkylamino)benzolen (17) mit  $N_2O_4$

a) 3-Methyl-4,6-dipyrrolidino-o-benzochinon-1-oxim (18a): Zu einer Lösung von 5.99 g (0.02 mol) 2-Methyl-1,3,5-tripyrrolidinobenzol (17a)<sup>3a</sup>) in 300 ml Petroläther/Benzol (9:1) werden bei 0°C langsam 2.02 g (0.022 mol)  $N_2O_4$  in 20 ml Petroläther/Benzol getropft. Es wird 1 h bei Raumtemp. nachgerührt, wobei sich ein zähes schwarzes Produkt abscheidet, das hartnäckig Lösungsmittel eingeschlossen hält und nicht kristallisiert werden kann. Man digeriert mit 100 ml Wasser und kristallisiert die zurückbleibende dunkle Substanz aus Methanol um. Ausb. 1.2 g (22%) tiefviolette Nadelchen, Schmp. 339–343°C

$C_{15}H_{21}N_3O_2$  (275.4) Ber. C 65.43 H 7.69 N 15.26

Gef. C 65.36 H 7.58 N 15.13

Mol.-Masse 274 (osmometr. in  $CH_2Cl_2$ )

b) 3-Äthyl-4,6-dipyrrolidino-o-benzochinon-1-oxim (18b): 5 g (16 mmol) 2-Äthyl-1,3,5-tripyrrolidinobenzol (17b)<sup>3a</sup>) in 150 ml  $CCl_4$  und 1.63 g (17.6 mmol)  $N_2O_4$  in 20 ml  $CCl_4$  werden wie bei a) umgesetzt. Beim Digerieren mit Wasser bleiben 0.52 g einer dunkelvioletten Schmiere zurück, die in 10 ml heißem Methanol aufgenommen werden. Nach mehreren Tagen haben sich 0.224 g (4.9%) violette Kristalle abgeschieden, Schmp. 136–137°C.

$C_{16}H_{23}N_3O_2$  (289.4) Ber. C 66.41 H 8.01 N 14.52 Gef. C 66.08 H 8.03 N 14.19

c) 3-Isopropyl-4,6-dipyrrolidino-o-benzochinon-1-oxim (18c): 6.55 g (0.02 mol) 2-Isopropyl-1,3,5-tripyrrolidinobenzol (17c)<sup>3a</sup>) in 130 ml  $CCl_4$  und 2.02 g (0.022 mol)  $N_2O_4$  in 20 ml  $CCl_4$  werden wie bei b) umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 45 mg (0.7%) violette Nadeln.

$C_{17}H_{25}N_3O_2$  (303.4) Ber. C 67.30 H 8.31 N 13.85 Gef. C 67.08 H 8.25 N 13.82

[439/73]