

Aminobenzole, X^{1a)}

Der Einfluß von Donorsubstituenten auf Nitrosoaromaten — Elektronen- und ¹H-NMR-Spektren von Aminonitrosobenzolen

Peter Fischer^{1b)}, Walter Kurtz²⁾ und Franz Effenberger*

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

Eingegangen am 19. November 1973

Die von den Mono- über die Bis- zu den Tris(dialkylamino)nitrosobenzolen — **1**, **2** bzw. **3** — ansteigende Donor-Wirkung des aromatischen π -Systems spiegelt sich in der zunehmend hypsochromen Verschiebung der $n\text{-}\pi^*$ -Absorption. Innerhalb der drei Verbindungsklassen entspricht die Lage dieser Bande der Abstufung in der elektronenabgebenden Kraft der einzelnen NR₂-Gruppen: Pyrrolidino > Dimethylamino > Piperidino > Morpholino. Für die Triaminonitrosobenzole **3** errechnet sich diese Reihenfolge gleichfalls aus der Rotationsbarriere um die C(Aryl)–NO-Bindung. Zwischen der NMR-spektroskopisch bestimmten Aktivierungsenergie für diese Rotation und der $n\text{-}\pi^*$ -Energie wird gute Korrelation gefunden.

Aminobenzenes, X^{1a)}

The Effect of Donor Substituents upon Nitrosoarenes — Electron and ¹H-N.M.R. Spectra of Aminonitrosobenzenes

The donor influence of the aromatic π -system increases from mono to tris(dialkylamino)-nitrosobenzenes — **1** to **3** — as reflected by the increasing hypsochromic shift of the $n\text{-}\pi^*$ absorption. Within each of the three classes of compounds, the position of this band corresponds to the gradation of the electron-releasing power for the various NR₂ groups: pyrrolidino > dimethylamino > piperidino > morpholino. For the triaminonitrosobenzenes **3**, this sequence also follows from the barriers of rotation around the C(aryl)–NO bond. Furthermore, there is good correlation between the energy of activation for the rotational process, determined n.m.r. spectroscopically, and the energy of the $n\text{-}\pi^*$ absorption.

Nitrosoverbindungen sind durch eine langwellige Absorption charakterisiert, die sich durch niedrige Molarextinktion am Bandenmaximum und große Halbwertsbreite auszeichnet und teilweise diffuse Feinstruktur besitzt. Wie mehrere Arbeitsgruppen^{3–5)} zweifelnsfrei nachweisen konnten, ist diese Absorption der Anregung eines Elektrons aus dem freien Elektronenpaar am Nitrosostickstoff in das π^* -Niveau der N=O-Doppelbindung zuzuord-

1) 1a) IX. Mittel.: F. Effenberger, W. Kurtz und P. Fischer, Chem. Ber. 107, 1285 (1974), vorstehend. — 1b) 2. Mittel. über Konformation und Reaktivität bei elektronenreichen π -Systemen; 1. Mittel.: P. Fischer, W. Kurtz und F. Effenberger, Chem. Ber. 106, 549 (1973).

2) Teilweise aus der Dissertation W. Kurtz, Univ. Stuttgart 1971.

3) K. Nakamoto und K. Suzuki, J. Chem. Phys. 20, 1971 (1952).

4) H. McConnell, J. Chem. Phys. 20, 700 (1952).

5) H. Holleck und R. Schindler, Z. Elektrochem., Bunsenges. Physik. Chem. 60, 1142 (1956).

nen. Die experimentell gefundenen Effekte folgen auch aus einer semiempirischen Rechnung⁶⁾; damit sind die folgenden Regeln für das Verhalten des $n-\pi^*$ -Übergangs von Nitrosoaromaten zudem theoretisch abgesichert:

- negative Solvatochromie mit steigender Polarität des Lösungsmittels
- hypsochrome Verschiebung mit zunehmender Elektronendichte im Benzolkern

In aliphatischen Nitrosoverbindungen liegt die $n-\pi^*$ -Bande bei 600–700 nm, im Nitrosobenzol dagegen bei 760 nm (n-Hexan). Diese bathochrome Verschiebung erklärt *Orgel*⁷⁾ qualitativ damit, daß das angeregte Elektron im $\text{NO}-\pi^*$ -Niveau durch Wechselwirkung mit den unbesetzten benzolischen MOs über das ganze System delokalisiert und so die Energie des angeregten Zustandes im Vergleich zu den aliphatischen Derivaten abgesenkt wird. *Orgel* überträgt diese Überlegung nun auf Nitrosamine und Alkylnitrite: hier dotieren die freien Elektronenpaare am N bzw. O im Grundzustand sehr stark in das π^* -Niveau der NO-Funktion. Im angeregten Zustand ist dieser charge transfer wesentlich weniger begünstigt, da das π^* -Orbital bereits mit einem Elektron besetzt ist. Folglich stabilisiert die Wechselwirkung zwischen einem Donor-Substituenten und der Nitrosogruppe als Akzeptor den Grundzustand stärker als den angeregten Zustand, weshalb die $n-\pi^*$ -Bande mit ~ 360 nm bei merklich höherer Energie erscheint als in den Nitrosoalkanen.

Mit eben dieser Überlegung läßt sich auch der Einfluß von Substituenten auf die längstwellige Absorption in Nitrosoaromaten qualitativ erfassen. Bei steigendem +M-Effekt wird in zunehmendem Maße der Grundzustand gegenüber einem angeregten Zustand begünstigt, bei dem das angeregte Elektron primär im π^* -Orbital der NO-Funktion lokalisiert ist; das n -Niveau hingegen, das aufgrund unterschiedlicher Symmetrie nicht zu Konfigurationswechselwirkung mit den π -Zuständen befähigt ist, bleibt praktisch unbeeinflusst. *Holleck* und *Schindler*⁵⁾, *Burawoy* und Mitarbb.⁸⁾ sowie in neuerer Zeit *Tabei* und *Nagakura*⁹⁾ haben diese — oben bereits erwähnte — hypsochrome Verschiebung für eine Reihe p -substituierter Nitrosobenzole nachgewiesen und gute Korrelation mit σ^+ - und $\epsilon_{1/2}$ -Werten gefunden. Die in der vorstehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen Polyaminonitrosobenzole gestatten nun, die Untersuchungen auf die elektronenreichsten bislang bekannten Benzolderivate auszudehnen.

1. Elektronenspektren von Mono-, Bis- und Tris(dialkylamino)nitrosobenzolen

Durch Variation von X, Y und NR_2 in den (Dialkylamino)nitrosobenzolen **1**, **2** und **3**¹⁾ läßt sich die Donor-Eigenschaft des Phenylrings in weiten Grenzen abstufen. Damit wird die Wechselwirkung zwischen aromatischem π -System und Nitrosogruppe über die gesamte Bandbreite innerhalb einer Verbindungsklasse experimentellen Kriterien zugänglich.

Die elektronenabgebende Kraft der Dialkylaminogruppen steigt in der Reihe Morpholino < Piperidino < Dimethylamino < Pyrrolidino stetig an¹⁰⁾. Dem entspricht die kurzwellige Verschiebung des $n-\pi^*$ -Übergangs mit zunehmendem +M-Effekt bei den 4-Dialkylamino-1-nitrosobenzolen **1a–d** (Tab. 1, Werte in Dioxan). Alle vier

⁶⁾ L. Goodmann und H. Shull, J. Chem. Phys. **22**, 1138 (1954).

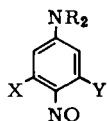
⁷⁾ L. E. Orgel, J. Chem. Soc. **1953**, 1276.

⁸⁾ A. Burawoy, M. Cais, J. T. Chamberlain, F. Liversedge und A. R. Thompson, J. Chem. Soc. **1955**, 3721.

⁹⁾ K. Tabei und S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 965 (1965).

^{10a)} W. Schoeller, Dissertation, Univ. Stuttgart 1969. — ^{10b)} W. D. Stohrer, Dissertation, Univ. Stuttgart 1969. — ^{10c)} P. Fischer, unveröffentlichte Arbeiten.

	X	Y	NR ₂
1a	H	H	Pyrrolidino
b	H	H	N(CH ₃) ₂
c	H	H	Piperidino
d	H	H	Morpholino
2a	H	Pyrrolidino	Pyrrolidino
b	H	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂
3a	Pyrrolidino	Pyrrolidino	Pyrrolidino
b	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂
c	Piperidino	Piperidino	Piperidino
d	Morpholino	Morpholino	Morpholino



Verbindungen zeigen auch in nahezu gleichem Maße die geforderte negative Solvatochromie mit steigender Polarität des Lösungsmittels (Dioxan → Acetonitril → Methanol).

Tab. I. UV-Daten der 4-Dialkylamino-1-nitrosobenzole **1a–d**

	Solvens ^{a)}	λ_{\max} (nm), (ϵ) ^{b)}			
1a^{c)}	D	235 (5500)	273 (6600)	414.5 (35800)	715 (61)
	A	240 (3900)	273 (6400)	424 (36900)	692 (68)
	M	232 (4100)	274 (6900)	428 (35600)	650 (64)
1b	D	sh	269 (6000)	409 (30800)	719 (56)
	A	240 (4000)	271 (5900)	418 (32800)	702 (62)
	M	sh	272 (6100)	423.5 (31900)	665 (56)
1c^{d)}	D	243 (5250)	266 (5900)	413.5 (30800)	722 (62)
	A	243 (sh)	272 (5300)	425 (32700)	702 (64)
	M	240 (4100)	275 (5900)	430 (33800)	661 (61)
1d^{e)}	D	241 (5100)	265 (5800)	403.5 (24200)	727 (54)
	A	244 (4650)	267 (5900)	413.5 (24900)	709 (56)
	M	241 (4450)	267 (5400)	416.5 (24600)	677 (55)

^{a)} D = Dioxan, A = Acetonitril, M = Methanol (alle Uvasol Merck).

^{b)} Die Banden bei $\lambda < 500$ nm wurden an 5×10^{-5} M Lösungen gemessen; zur Bestimmung von Bandenlage und Molarextinktion der $n-\pi^*$ -Übergänge dienten 10^{-3} – 10^{-2} M Lösungen.

^{c)} W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. 596, 80 (1955).

^{d)} A. N. Burns und A. P. Tudge, Can. J. Chem. 30, 71 (1952).

^{e)} M. L. Crossley, C. Hofmann und P. Dreisbach, J. Amer. Chem. Soc. 74, 584 (1952).

Außer der langwelligen $n-\pi^*$ -Bande, die den Nitrosoaromaten, sofern sie in monomerer Form vorliegen, die charakteristische grasgrüne Farbe verleiht, weisen die UV-Spektren von **1a–d** neben einer Reihe wenig differenzierter Absorptionen im Bereich 200–300 nm eine Hauptbande bei etwas über 400 nm ($\epsilon \sim 30000$) auf. Diese intensive Absorption, in der Literatur als $\pi-\pi^*$ -Bande beschrieben, wurde bereits von Burawoy⁸⁾ qualitativ einem Elektronenübergang vom benzolischen π -System auf den Nitrosochrome zugeordnet. Tabei und Nagakura⁹⁾ haben das Spektrum von Nitrosobenzol bis ins Vakuum-UV hinein neu vermessen; die Autoren haben die elektronischen Zustände des Moleküls unter Berücksichtigung der Kon-

figurationswechselwirkung berechnet und konnten so alle beobachteten Elektronenübergänge mit zufriedenstellender Genauigkeit reproduzieren. Die Ergebnisse zeigen klar, daß die Banden bei 301.4 und 280.5 nm in erster Linie durch einen charge transfer vom aromatischen in das NO- π -System zu beschreiben sind. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels bzw. bei Einführung eines elektronenabgebenden *p*-Substituenten sinkt die Energie der beiden charge transfer-Konfigurationen; entsprechend werden die zugehörigen Übergänge mit steigender Solvenspolarität — geringfügig — rotverschoben. Drastisch zeigt sich dieser bathochrome Effekt in der untenstehenden Reihe, wobei gleichzeitig die Molarextinktion außerordentlich ansteigt⁹⁾.

Nitrosobenzol	301.4 (5200)	280.5 (10330)
<i>p</i> -Nitrosotoluol	310.8 (8825)	285.8 (9856)
<i>p</i> -Nitrosoanisol	333 (14270)	320 (14860)
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -nitrosoanilin (1b)	393.5 (28990)	381.5 (26400)

(alle Werte in *n*-Heptan)

Mit Ausnahme der Piperidinoverbindung **1c**, die etwas aus der Folge herausfällt¹¹⁾, fügen sich die 4-Dialkylamino-1-nitrosobenzole schön in diese Abstufung ein: mit zunehmendem +M-Effekt des NR₂-Restes (**1d** → **1a**) erscheint die π - π^* -Bande in allen drei untersuchten Lösungsmitteln bathochrom verschoben, wobei sich gleichzeitig ihre Intensität erhöht (Tab. 1)¹²⁾. Bei allen vier Derivaten zeigt sich die von der Rechnung geforderte positive Solvatochromie, die dabei wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei Nitrosobenzol selbst.

Der Einfluß eines Substituenten in *o*-Position zur NO-Gruppe auf die UV-Spektren von Nitrosoaromaten ist unklar. Während *Burawoy* und Mitarbb.⁸⁾ bei der Einführung eines Methoxy-Restes in 2-Stellung von 4-Methoxy- bzw. 4-Dimethylamino-1-nitrosobenzol hypsochrome Verschiebung der n - π^* - und bathochrome Verschiebung der π - π^* -Bande finden, berichten japanische Autoren für 2-Methyl- und 2,6-Dimethyl-4-dimethylamino-1-nitrosobenzol über den entgegengesetzten Effekt¹³⁾.

Tab. 2. UV-Daten der 2,4-Bis(dialkylamino)-1-nitrosobenzole **2a, b**

Solvens ^{a)}		λ_{\max} (nm), (ϵ) ^{b)}		
2a	D	251 (17600), 270 (sh)	399 (24400)	698 (81)
	A	245 (19200), 272 (sh)	404.5 (27900)	663 (113)
	M	243 (23100)	331 (sh), 400.5 (24400), 465 (sh)	
2b	D	248 (15300), 272 (sh)	397 (22000)	707 (104)
	A	242 (16600), 271 (sh)	405.5 (25300)	677 (111)
	M	241 (18200)	405 (24600), langwell. sh	

^{a)} D = Dioxan, A = Acetonitril, M = Methanol (alle Uvasol Merck).

^{b)} s. b) in Tab. 1.

- ¹¹⁾ Eine gewisse Anomalie des Piperidinorestes haben wir auch bei anderen spektroskopischen Untersuchungen gefunden (*P. Fischer*, unveröffentlichte Arbeiten).
- ¹²⁾ Da nicht alle im Rahmen dieser Arbeiten untersuchten Verbindungen in Cyclohexan bzw. *n*-Heptan hinreichend löslich sind, haben wir als Solvens geringerer Polarität Dioxan gewählt.
- ¹³⁾ *G. Matsubayashi, Y. Takaya und T. Tanaka*, Spectrochim. Acta, Part A **26**, 1851 (1970).

Bei den 2,4-Bis(dialkylamino)-1-nitrosobenzolen **2a, b** findet sich die $n-\pi^*$ -Absorption mit der zusätzlichen Erhöhung der Elektronendichte im Aromaten weiter hypsochrom verschoben, wobei der Effekt im Einklang mit den theoretischen Überlegungen bei der Pyrrolidino- größer ist als bei der Dimethylaminoverbindung (Tab. 2). Durch die sterische Hinderung zwischen den beiden *o*-ständigen Substituenten wird demnach – wenn überhaupt – die Dialkylaminogruppe gegen die Benzolebene verdrillt. Verringerte Überlappung zwischen Aromat und NO-Chromophor würde eine Rotverschiebung der $n-\pi^*$ -Bande bewirken, wie sie *Tanaka* und Mitarbb.¹³⁾ bei ihren Verbindungen finden, wo aufgrund der Rotationssymmetrie der CH_3 -Reste der sterische Druck nur durch Verdrillung der NO-Funktion gemindert werden kann. Entsprechend der zunehmenden Blauverschiebung zeigen **2a, b** gegenüber **1a, b** auch einen nahezu verdoppelten negativen Solvatochromieeffekt beim Übergang von Dioxan zu Acetonitril (s. Tab. 2 bzw. Tab. 1).

Während die $n-\pi^*$ -Absorption von **2a, b** somit dem von der Rechnung geforderten Gang^{6,9)} folgt, liegt die $\pi-\pi^*$ -Bande in den Diaminoverbindungen bei höherer Energie als in **1a, b**. Da der Einbau eines zweiten NR_2 -Substituenten das Ionisationspotential des aromatischen π -Systems und damit die Energie der charge transfer-Konfiguration weiter herabsetzt, erscheint der experimentelle Befund unverständlich. Ein Vergleich mit den $\pi-\pi^*$ -Übergängen in den 1,3,5-Tris(dialkylamino)-2-nitrosobenzolen **3a–d** (Tab. 3) zeigt jedoch, daß kein Artefakt vorliegt.

Tab. 3. UV-Daten der 1,3,5-Tris(dialkylamino)-2-nitrosobenzole **3a–d**

	Solvens ^{a)}	λ_{max} (nm), (ϵ) ^{b)}				
		I. Bande	II. Bande	III. Bande	IV. Bande	V. Bande ^{c)}
3a	D	245 (32500)	318 (7200)	374 (25000)	436 (7800)	605 (175)
	A	245 (29900)	~330 (sh)	376 (26900)	446 (7150)	~560 (sh) ^{d)}
3b	D	246 (26600)	313 (7900)	378 (19400)	434 (5900)	625 (280)
	A	245 (26800)	310 (5900)	379 (22800)	438 (5900)	589 (740)
3c	D	253 (25500)	320 (10200)	388 (21200)	444 (6900)	675 (310)
	A	253 (25700)	316 (8100)	390 (25400)	447 (7100)	637 (400)
3d	D	250 (27000)	317 (11200)	386 (22000)	437 (7100)	684 (260)
	A	249 (26000)	315 (8900)	388 (24900)	439 (6900)	655 (355)
3a	M	249 (19200) ^{e)}	—	371 (15300)	496 (4200)	—
3b	M	249 (21200) ^{e)}	—	369 (17300)	484 (5000)	—
3c	M	258 (23800) ^{e)}	—	381 (20100)	489 (6100)	—
3d	M	252 (22600) ^{e)}	—	387 (24200)	464 (6000)	—

a) D = Dioxan, A = Acetonitril, M = Methanol (alle Uvasol Merck).

b) s. b) zu Tab. 1.

c) Da unter der breiten $n-\pi^*$ -Bande teilweise noch Restabsorption der wesentlich intensiveren IV. Bande liegt, stellt die Angabe der Molarextinktion für die V. Bande nur eine Abschätzung der tatsächlichen Intensität dar.

d) Bei **3a** in Acetonitril ist der $n-\pi^*$ -Übergang nur noch als Schulter an der Flanke der IV. Bande ausgeprägt, doch läßt sich abschätzen, daß die Molarextinktion um mindestens 50 % größer ist als in Dioxan.

e) Schulter bei 273 nm (**3a**), 273 (**3b**), 285 (**3c**), 295 (**3d**).

Die $\pi-\pi^*$ -Absorption ist nicht nur weiter hypsochrom verschoben; mit der von **3d** nach **3a** zunehmenden elektronenabgebenden Kraft der NR_2 -Reste ist jetzt im Gegensatz zur Reihe **1d**→**1a** ebenfalls eine Rotverschiebung verbunden. Gleichzeitig ist die Solvatochromie dieses Elektronenübergangs (Dioxan → Acetonitril; Methanol s. u.) nahezu vollständig verschwunden, was nur durch einen weitgehenden

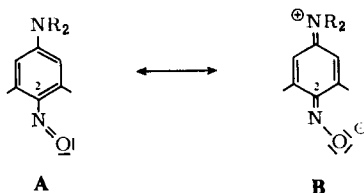
charge transfer bereits im Grundzustand zu erklären ist. Die $n-\pi^*$ -Bande von **3a–d** dagegen wandert mit zunehmender π -Elektronendichte im Benzol weiter zu stetig höheren Frequenzen, bis sie aufgrund des zusätzlichen Solvenseffektes bei der Tripyrrolidinoverbindung in Acetonitril nahezu in der langwelligen Flanke der $\pi-\pi^*$ -Absorption verschwindet.

Der wachsenden Beteiligung der CT-Konfiguration am Grundzustand entspricht eine Zunahme der Ladungsdichte am Nitroso-Sauerstoff. Nitrosobenzol selbst zeigt nur schwache Basizität der NO-Funktion, doch haben *de Boer* und Mitarbb.¹⁴⁾ für eine Reihe *p*-substituierter Nitrosobenzole Wasserstoffbrücken mit Phenol nachgewiesen und dabei gute Korrelation zwischen dem σ^+ -Wert des Substituenten und dem Betrag gefunden, um den die O–H-Frequenz in der Brücke gegenüber der im freien Phenol erniedrigt ist. Die Blauverschiebung der $\pi-\pi^*$ -Absorption in Methanol dagegen beruht, wie *Tabei* und *Nagakura*⁹⁾ zeigten, nicht auf H-Brückenbildung, sondern ist alleine der hohen Solvenspolarität zuzuschreiben. *Tanaka* und Mitarbb.¹³⁾ haben das Verhalten von **1b** gegenüber $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ untersucht; die in der Arbeit abgebildeten Spektren weisen für den $n-\pi^*$ -Übergang keine kurzwellige Verschiebung mit wachsender Säurekonzentration auf, sondern nur eine Abnahme der Bandenintensität. Mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ist die Extinktion bereits bei äquimolarem Verhältnis auf die Hälfte abgesunken, während die Lewis-Base hierfür einen zehnfachen Überschuß benötigt. Wie *Havinga* et al.¹⁵⁾ für Nitrosophenole und Nitrosoaniline, *Jaffé* et al.¹⁶⁾ für Nitrosamine gezeigt haben, beruht die Unterdrückung der langwelligen $n-\pi^*$ -Bande auf der Fixierung der chinoiden Struktur und dem damit verbundenen Verlust des NO-Chromophors.

In den Tris(dialkylamino)nitrosobenzolen **3a–d** ist wegen des weitgehenden charge transfer die Basizität des Nitrososauerstoffs so hoch, daß bereits in absol. Methanol die chinoiden Struktur vollkommen ausgebildet ist; das UV-Spektrum von **3a** etwa (Tab. 3) entspricht völlig dem der *O*-alkylierten Form [254 nm (23900), 377 (17900), 512 (5460) in Methanol¹¹⁾]. Die 2,4-Diamino-1-nitrosoverbindungen **2a, b** stellen einen Grenzfall dar, doch ist auch hier die $n-\pi^*$ -Bande in Methanol weitgehend verschwunden (Tab. 2).

2. NMR-Spektren von Tris(dialkylamino)nitrosobenzolen

Der entscheidende Beitrag der CT-Konfiguration zum Grundzustand, der sich in der stark hypsochromen Verschiebung der $n-\pi^*$ -Absorption bei den Tris(dialkylamino)nitrosobenzolen **3a–d** ausdrückt, entspricht dem partiellen Übergang eines Elektrons vom aromatischen π -System auf die NO-Funktion und läßt sich in der VB-Schreibweise durch zunehmende Beteiligung der chinoiden Grenzstruktur **B** darstellen.



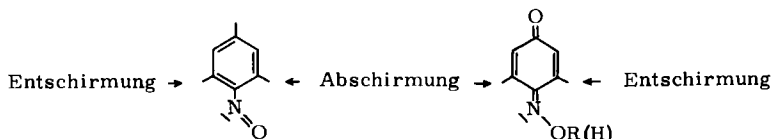
14) J. B. F. N. Engberts, Th. A. J. W. Wajer, C. Kruk und Th. J. de Boer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 795 (1969).

15) A. Schors, A. Kraaijeveld und E. Havinga, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **74**, 1243 (1955).

16) W. S. Layne, H. H. Jaffé und H. Zimmer, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 435, 1816 (1963).

Die Bindung zwischen C-2 und dem Nitrososubstituenten erhält damit partiellen Doppelbindungscharakter, und es sollte demzufolge möglich sein, auch aus der Aktivierungsenergie für die Rotation um diese Bindung Rückschlüsse auf die π -Elektronendichte im Aromaten und daraus wiederum auf die unterschiedliche elektronenabgebende Kraft der einzelnen Dialkylaminoreste zu ziehen.

Die Nitrosogruppe ist magnetisch stark anisotrop, wobei in der Literatur anfangs Unklarheit herrschte über die Orientierung des Anisotropiefeldes. Genaue Untersuchungen an Nitrosaminen¹⁷⁾ und Nitrosoaromaten^{18,19)} haben jedoch eindeutig gezeigt, daß Kerne in *syn*-Stellung zur N=O-Doppelbindung zu höherem Feld verschoben werden, Kerne in *anti*-Position dagegen Entschirmung erfahren²⁰⁾. Mit Hilfe sorgfältiger Berechnungen der magnetischen und elektrischen Abschirmungskonstanten haben *Okazaki* und *Inamoto*¹⁹⁾ ein Anisotropiemodell aufgestellt, das dem für die Carbonylgruppe angegebenen vergleichbar ist und für Kerne in einem Doppelkegel entlang der N=O-Bindungsachse paramagnetische Verschiebungen voraussagt. Dagegen schreiben *Sundberg*²¹⁾ und *Tanaka et al.*¹³⁾ den paramagnetischen Anisotropieeffekt dem freien Elektronenpaar am Stickstoff zu. Dessen Einfluß ist jedoch sicher nur von untergeordneter Bedeutung, denn für Oxime und Oximäther ist das Anisotropieverhalten nachgewiesenermaßen umgekehrt^{18,22)}, obgleich beide Verbindungsklassen dasselbe freie Elektronenpaar am Stickstoff aufweisen²³⁾.



Sofern die Rotation um die C(2)—NO-Bindung langsam ist in Bezug auf die NMR-Zeitskala, müssen im Spektrum *syn*- und *anti*-ständige Reste bei unterschiedlichem Feld in Resonanz treten; eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der *syn/anti*-Aufspaltung liefert die Aktivierungsparameter für die Rotation der Nitrosogruppe. Einige Nitrosoaromaten sind auf diese Weise bereits untersucht worden; so berichten *Calder* und *Garratt*²⁴⁾ für eine Reihe *p*-substituierter Nitrosobenzole steigende Energiebarrieren mit zunehmend positiv elektromerer Wirkung des Substituenten.

In der Gruppe der Triaminonitrosobenzole **3a–d** wird der abgestufte Einfluß der einzelnen Dialkylaminoreste bereits bei einer qualitativen Betrachtung der NMR-Spektren deutlich. Bei der Tripyrrolidinoverbindung ist entsprechend dem starken Doppelbindungscharakter der C(2)—NO-Bindung die Rotationsbarriere bei Raumtemperatur hinreichend hoch, daß das Spektrum je einen scharfen Peak für das *syn*- und das *anti*-ständige Proton aufweist. **3b** zeigt bei 25°C gerade Koaleszenz der beiden

17) *G. J. Karabatsos* und *R. A. Taller*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4373 (1964).

18) *R. K. Norris* und *S. Sternhell*, *Aust. J. Chem.* **19**, 841 (1966).

19) *R. Okazaki* und *N. Inamoto*, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 1583.

20) Literaturübersicht s. *C. N. R. Rao* und *K. R. Bhaskar* in *H. Feuer*, *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups*, Bd. 1, S. 155, Interscience, New York 1969.

21) *R. J. Sundberg*, *Tetrahedron* **23**, 1583 (1967).

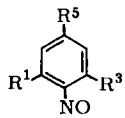
22) *L. Jackmann* und *S. Sternhell*, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 226, Pergamon, London 1969.

23) Die diamagnetische Verschiebung des Resonanzsignals einer zur NO-Funktion *o*-ständigen Methylgruppe beim Übergang von CH₂Cl₂ zu CF₃CO₂H, die die Autoren¹³⁾ über Protonierung des *n*-Elektronenpaars am Nitroso-Stickstoff deuten, rührt also vielmehr von der Ausbildung der chinoiden Oximform her.

24) *I. C. Calder* und *P. J. Garratt*, *Tetrahedron* **25**, 4023 (1969).

Signale, während im Tripiperidino- und Trimorpholinoderivat die Rotation bereits so rasch erfolgt, daß die Arylprotonen nur noch ein scharfes Singulett ergeben. Die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums tritt bei **3b** besonders deutlich zutage: Bei -47.5°C erscheinen drei NCH_3 -Singulett für die *o-syn*-, *p*- und *o-anti*-Position; im Aromatenbereich zeigen sich entsprechend die beiden Dubletts eines AB-Systems mit der typischen aromatischen *m*-Kopplung von ~ 2 Hz. Bei 25°C sind die Signale sowohl der Kernprotonen wie der *o*-ständigen Dimethylaminogruppen völlig zusammengefallen, während das Singulett des *p*-Substituenten die normale Temperaturverschärfung zeigt; bei 62.5°C schließlich finden sich im Spektrum nur noch zwei scharfe Singulett bei $\delta = 3.05$ und 5.16 ppm.

Wir haben nach dem in der vorstehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen Verfahren drei Triaminobenzole mit unterschiedlichen NR_2 -Gruppen nitrosiert, um so weitere Daten für eine Korrelation der Rotationsbarriere mit der Elektronendichte im Aromaten zu gewinnen und gleichzeitig etwas über die relative Stabilisierung eines σ -Komplexes durch die einzelnen Aminoreste zu erfahren.

		R^1	R^3	R^5
	3e	Piperidino	Morpholino	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	f	Piperidino	Morpholino	Piperidino
	g	Piperidino	Piperidino	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	h	Piperidino	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Piperidino

Bei der Nitrosierung von 1-Dimethylamino-3-morpholino-5-piperidinobenzol erhält man in guter Ausbeute ein Gemisch von Stellungsisomeren, wie das Auftreten von zwei $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Singulett bei $\delta = 3.11$ und 3.07 ppm im Verhältnis 3:1 zeigt. Die durch einmaliges fraktioniertes Umkristallisieren rein erhaltene Hauptkomponente wird durch das NMR-Spektrum als 5-Dimethylamino-1-morpholino-2-nitroso-3-piperidinobenzol (**3e**) ausgewiesen, da das NCH_3 -Signal bei $\delta = 3.11$ ppm auch weit unterhalb des Koaleszenzpunktes für die Arylprotonen als scharfes Singulett erhalten bleibt, was nur in *p*-Stellung zur Nitrosogruppe möglich ist. Eine *o*-ständige Dimethylaminogruppe ergäbe bei tiefer Temperatur je ein Signal gleicher Intensität für die *syn*- und *anti*-Einstellung. Ob im Isomerengemisch nur ein oder beide möglichen weiteren Isomeren vorliegen, ist nicht zu entscheiden; doch weist das Überwiegen von **3e** die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Funktion als stärksten +M-Substituenten von den drei Aminogruppen aus (stabilster *p*- σ -Komplex).

Bei der Nitrosierung von 1-Morpholino-3,5-dipiperidinobenzol isoliert man nur 1-Morpholino-2-nitroso-3,5-dipiperidinobenzol (**3f**). In *p*-Position zum Morpholin nitrosiertes Produkt sollte aufgrund seiner Symmetrieeigenschaften oberhalb des Koaleszenzpunktes ein scharfes Signal für die beiden Arylprotonen zeigen. Das klar ausgeprägte AB-System ist nur mit zwei Protonen in unterschiedlicher Umgebung wie in **3f** zu deuten; zudem zeigt das Spektrum die typische aromatische *m*-Kopplung (2.3 Hz). Hier erweist sich somit der Piperidino- dem Morpholinorest überlegen bei der Stabilisierung einer *Wheland*-Zwischenstufe.

Mit 1-Dimethylamino-3,5-dipiperidinobenzol entsteht ein Gemisch beider möglichen Isomeren. Oberhalb der Koaleszenztemperatur treten dementsprechend zwei scharfe NCH₃-Singulett auf; das Tieftemperaturspektrum zeigt drei Signale, von denen das intensivere bei $\delta = 3.16$ ppm dem *p*-Substituenten in **3g** zugehört. Die Resonanzen bei höherem bzw. tieferem Feld sind der *syn*- bzw. *anti*-Position im 1-Dimethylamino-2-nitroso-3,5-dipiperidinobenzol (**3h**) zuzuordnen. Im Aromatenbereich erscheint bei höherer Temperatur für das symmetrische **3g** ein Singulett, **3h** zeigt bei etwas niedrigerem Feld die beiden Dubletts eines AB-Systems; aus dem Intensitätsverhältnis errechnet sich der Anteil von **3g** zu etwa 65%.

In Tab. 4 sind die NMR-Daten für **3a–h** einmal weit oberhalb des Koaleszenzpunktes (rasche Rotation), zum anderen bei eingefrorener Rotation aufgeführt. Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter haben wir die Spektren aller acht Verbindungen über einen weiten Temperaturbereich in 5°C-Schritten vermessen, in der Nähe des Koaleszenzpunktes mit 1–2°C-Intervallen. Bei tieferen Temperaturen waren die Lösungen bei den unter unseren Versuchsbedingungen erforderlichen Konzentrationen ziemlich viskos und die Linienformen entsprechend unschön, so daß auf eine line shape-Analyse verzichtet wurde, zumal uns nur relative Werte innerhalb

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten der 1,3,5-Tris(dialkylamino)-2-nitrosobenzole **3a–h** jeweils weit unterhalb und weit oberhalb der Koaleszenztemperatur für die Arylprotonen 4,6-H [in δ (ppm)^{a)}, 0.1–0.5 M in DCCl₃, TMS als int. Standard]

	<i>T</i> (K)	α -H der Dialkylaminogruppen ^{b)}	α -H der Dialkylaminogruppen ^{b)}			H- <i>syn</i>	Aryl-H		<i>J</i> _{<i>syn, anti</i>} (Hz)
			<i>o-syn</i>	<i>o-anti</i>	<i>p</i>		H- <i>anti</i>	H- <i>anti</i>	
3a	298.0	NCH ₂	3.350	3.695	3.44	4.85	4.89	5.08	1.6
	335.5			3.38	3.38				
3b	226.0	NCH ₃	2.98	3.29	3.16	5.04	5.16	5.34	1.9
	335.5			3.05	3.05				
3c	238.0	NCH ₂	3.12	3.56	3.56	5.43	5.56	5.74	c)
	298.0			3.34	3.47				
3d	238.0	NCH ₂	... ^{c)}	... ^{c)}	3.57	5.50	5.645	5.83	
	298.0			3.305	3.51				
3e	228.0	NCH ₃	3.16	3.58	3.23	5.32 ^{d)}	5.66 ^{d)}		
		NCH ₂							
	298.0	NCH ₃ NCH ₂			3.11	H _A H _B	5.40 5.44	(<i>J</i> _{A,B} 2.2)	
3f	238.0	NCH ₂	3.14	3.56	3.56	5.50 ^{d)}	5.61	5.85 ^{d)}	
	298.0			3.33	3.51				
3g ^{e)}	230.5	NCH ₃	...	3.55	3.16	5.08	5.44		
	298.0	NCH ₂							
			NCH ₃ NCH ₂		3.33	3.08		4.63 (Singulett)	
3h ^{e)}	230.5	NCH ₃	2.94	3.24	3.55	5.235	5.53		
	298.0	NCH ₂		3.55					
			NCH ₃ NCH ₂		3.05 3.33	3.53	H _A } H _B }	zwei Dubletts, zentriert um 5.44	

a) Das Spektrometer wurde nur bei 298 K (25°C) auf $\Delta\nu_{\text{HCCl}_3/\text{TMS}}$ 436 Hz kalibriert, so daß die Signale bei tieferer bzw. höherer Temperatur etwas verschoben sind. Eine Korrektur wäre mit Hilfe der Resonanzfrequenz der vom Austausch nicht berührten *p*-Dialkylaminogruppe leicht durchzuführen.

b) Für die N(CH₃)₂-Gruppen ist die Lage des Singulett, für die cyclischen Dialkylaminoreste das Zentrum des charakteristisch strukturierten Multipletts angegeben.

c) Auflösung zu gering für eine genaue Analyse.

d) Jeweils kombiniertes Signal aus H_A-*syn* und H_B-*syn* bzw. H_A-*anti* und H_B-*anti*.

e) NMR-Spektrum eines 65/35-Gemischs von **3g** und **3h**.

einer Verbindungsklasse interessierten. Wir konnten jedoch mit einer Ausnahme die Koaleszenztemperatur auf $\pm 1^\circ\text{C}$ genau bestimmen, wofür das Spektrum der Arylprotonen von **3b** in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 1) als Beispiel dienen soll.

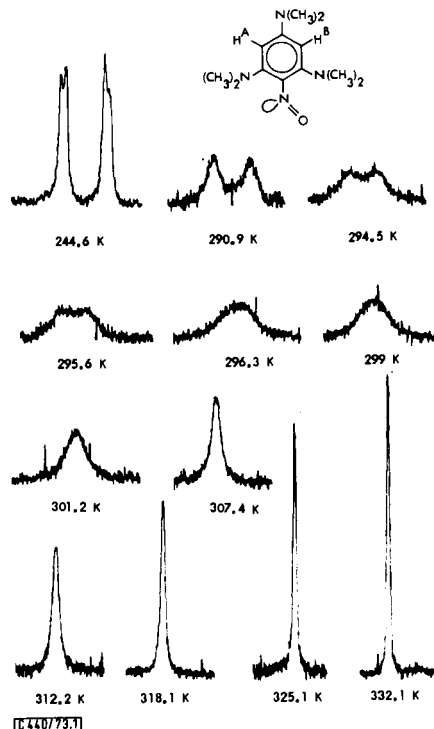


Abb. 1. NMR-Spektren der aromatischen Protonen von 1,3,5-Tris(dimethylamino)-2-nitrosobenzol (**3b**) in Abhängigkeit von der Temperatur (0.5 M in CDCl_3 , TMS als int. Standard)

Tab. 5. NMR-Parameter zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Rotation um die C—NO-Bindung in den Tris(dialkylamino)nitrosobenzolen **3a–h**

	$\Delta\nu_{\text{H-syn, H-anti}}$ (Hz)	T_c (K)	ΔG_c^\ddagger (kcal/mol)	$\Delta H^{\ddagger a)}$ (kcal/mol)
3a	13.2 ± 0.1	330.5 ± 0.5	17.2	18.8
b	18.1 ± 0.1	296.0 ± 0.5	15.2	16.6
h	$17.8^b)$	270.0 ± 2.0	13.8	15.1
g	21.7	264.5 ± 0.5	13.4	14.6
e	$19.2^c)$	264.0 ± 0.5	13.4	14.7
c	18.4 ± 0.1	257.0 ± 0.5	13.1	14.3
f	$19.9^c)$	250.0 ± 1.0	12.7	13.9
d	19.8 ± 0.1	237.2 ± 1.0	12.0	13.1

a) Aus ΔG_c^\ddagger berechnet mit dem für 4-Dimethylamino-1-nitrosobenzol angegebenen Wert von ΔS^\ddagger 4.8 e. u.²⁵⁾

b) $\Delta\nu_{\text{syn-N-CH}_3, \text{anti-N-CH}_3}$

c) Auf die Überlappung von H_A und H_B (0.04 ppm) korrigierte Werte.

25) P. K. Korver, P. J. van der Haak und T. J. de Boer, Tetrahedron **22**, 3157 (1966).

In Tab. 5 sind die Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Arylprotonen bei eingefrorener Rotation, die experimentell bestimmten Koaleszenztemperaturen und die daraus nach der modifizierten Formel²⁷⁾ von *Holm* und *Gutowsky*²⁶⁾ mit der *Eyring*-Näherung berechneten ΔH_c^\ddagger -Werte zusammengestellt.

Wie die Reihenfolge in Tab. 5 zeigt, steigt die Rotationsbarriere mit zunehmender π -Elektronendichte im Aromaten stetig an, wobei die Abstufung der elektronenabgebenden Fähigkeit in der Ordnung Morpholino < Piperidino < Dimethylamino < Pyrrolidino ebenfalls streng eingehalten wird.

Wie oben ausgeführt, entspricht die zunehmende Ausbildung einer partiellen Doppelbindung einer wachsenden Beteiligung der CT-Konfiguration am Grundzustand, die ihrerseits die $n\text{-}\pi^*$ -Absorption stetig hypsochrom verschiebt. In Abb. 2 sind die NMR-spektroskopisch ermittelten ΔH^\ddagger -Werte für die Rotation der NO-Funktion gegen die Energie des $n\text{-}\pi^*$ -Übergangs aufgetragen; die ausgezeichnete Korrelation stellt eine schöne Bestätigung dar für die qualitative Überlegung von *Orgel*⁷⁾.

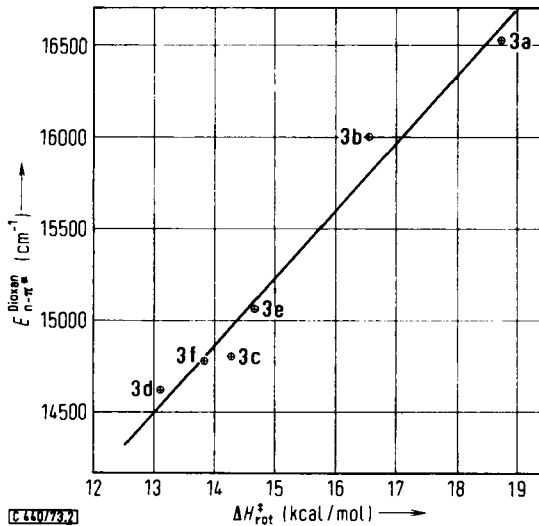


Abb. 2. Korrelationsdiagramm ΔH_{rot}^\ddagger gegen $E_{n-\pi^*}$ für die 1,3,5-Tris(dialkylamino)-2-nitrosobenzole 3a – f

In Einklang mit der Literatur haben wir die *syn-anti*-Isomerisierung als Rotation um die C(2)–NO-Bindung beschrieben, doch könnte dieser Prozeß ebenso als Inversion am Stickstoff mit einem im Übergangszustand linear hybridisierten N-Atom ablaufen. In jüngster Zeit sind immer mehr Umorientierungen an Stickstofffunktionen als Inversionsvorgänge erkannt worden^{28,29)}; dazu zählt die *syn-anti*-Umlagerung von *N*-Aryltetramethylguanidinen, für die die Energiebarriere mit steigendem Elektro-

²⁶⁾ H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. Chem. Phys. **25**, 1228 (1956).

²⁷⁾ R. J. Kurland, M. B. Rubin und W. B. Wise, J. Chem. Phys. **40**, 2426 (1964).

²⁸⁾ I. O. Sutherland in E. F. Mooney, Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Bd. 4, S. 186 ff., Academic Press, London 1971.

²⁹⁾ J. M. Lehn, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 311 (1970).

nenabzug durch den *p*-Arylsubstituenten stetig fällt³⁰⁾. Über das ganze Spektrum der σ_p -Werte für die einzelnen Substituenten wird hierbei eine Abstufung der ΔG^\ddagger -Werte von etwa 6 kcal/mol gefunden; die Energiebarrieren für die *syn-anti*-Isomerisierung bei *N*-Phenyltetramethylguanidin und *N*-Phenyl-dimethyliminocarbonat differieren sogar nur um 2 kcal/mol²⁸⁾. Dagegen sinkt die Aktivierungsschwelle für den dynamischen Prozeß von **3a** nach **3d** um mehr als 5 kcal/mol, obgleich die vier NR₂-Reste in ihrer elektronenabgebenden Kraft nur feine Unterschiede zeigen. Diese starke Abhängigkeit vom partiellen Doppelbindungscharakter zwischen C-2 und dem Nitrosostickstoff läßt sich jedoch gut mit einem Rotationsprozeß vereinbaren, bei dem man als Übergangszustand eine Konfiguration anzunehmen hat, in der die NO-Gruppe um 90° aus der Aromatenebene gedreht ist. Dieser Vorgang läßt sich mit einer HMO-Rechnung simulieren, indem man die Energiedifferenz zwischen dem planaren Nitrosoaromaten und einer Konfiguration berechnet, in der das Überlappungsintegral zwischen C-2 und dem Nitrosostickstoff gleich Null gesetzt wird. Zwischen den so berechneten und den experimentell bestimmten Rotationsbarrieren findet man ausgezeichnete Korrelation^{10c)}. Eine letzte Bestätigung liefert eine PMO-Rechnung, die für die Inversionsbarriere in Nitrosoaromaten mit 26–27 kcal/mol einen nahezu doppelt so hohen Wert voraussagt³¹⁾, wie er aus den NMR-Daten ermittelt wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren wurden mit einem Cary 14-Spektrometer, die ¹H-NMR-Spektren mit einem Varian A-60-Gerät gemessen. Zur Temperaturregelung im NMR-Probenkopf diente der Varian Variable Temperature Controller V 6040. Die Temperatur im Probenkopf wurde über die peak separation von Methanol bzw. Äthylenglycol bestimmt. Dabei wurde vor und nach jeder Substanzaufnahme das Methanol- bzw. Äthylenglycol-Spektrum mit maximaler sweep width geschrieben. Sofern die Werte für den Abstand von CH- und OH-Signal hierbei stärker differierten, wurde der gesamte Meßvorgang für Eich- und Probensubstanz wiederholt. Zur thermischen Equilibrierung wurde die Probe vor der Messung 10 min im Probenkopf belassen. Der Fehler in der Temperaturangabe konnte so in der Regel unter $\pm 0.5^\circ\text{C}$ gehalten werden. Zur Korrelation zwischen $\Delta\nu_{\text{CH, OH}}$ dienten die von *van Geet* angegebenen Beziehungen³²⁾.

5-Dimethylamino-1-morpholino-2-nitroso-3-piperidinobenzol (**3e**): Zu 2.89 g (10 mmol) 1-Dimethylamino-3-morpholino-5-piperidinobenzol³³⁾ in 120 ml Petroläther/40 ml Methylchlorid werden innerhalb 30 min unter Eiskühlung und Rühren 1.01 g (11 mmol) N₂O₄ in 20 ml Petroläther getropft. Es wird 10 min bei 20°C nachgerührt, der rote Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und in 30 ml Methanol gelöst. Man rührt 1 h mit 50 ml 2 N NaOH, verdünnt mit 150 ml H₂O, extrahiert mehrfach mit insgesamt 500 ml Chloroform, zieht das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in 200 ml Benzol, filtriert und engt erneut ein, wobei sich 2.1 g (66%) grüne Kristalle abscheiden, Schmp. 148–155°C.

C₁₇H₂₆N₄O₂ (318.4) Ber. C 64.12 H 8.23 N 17.60 Gef. C 63.95 H 8.10 N 17.61

³⁰⁾ H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron* **25**, 5127 (1969).

³¹⁾ M. Shanshal, *Z. Naturforsch.* **25 B**, 1063 (1970).

³²⁾ A. L. van Geet, *Anal. Chem.* **42**, 679 (1970).

³³⁾ F. Effenberger, E. Auer und P. Fischer, *Chem. Ber.* **103**, 1440 (1970).

1 g des Isomerengemisches wird in 80 ml heißem Benzol gelöst. Nach 24 h sind 130 mg (8.6 %) **3e** auskristallisiert, Schmp. 178°C.

Gef. C 63.91 H 8.16 N 17.46

1-Morpholino-2-nitroso-3,5-dipiperidinobenzol (3f): 0.69 g (2.1 mmol) 1-Morpholino-3,5-dipiperidinobenzol³³⁾ in 40 ml Petroläther/35 ml Methylenchlorid werden mit 0.202 g (2.2 mmol) N₂O₄ in 10 ml Petroläther 1 h unter Eiskühlung gerührt. Das Lösungsmittel wird dekantiert und das zurückbleibende rote Öl durch Anreiben mit Äther zur Kristallisation gebracht. Man wäscht mit Äther, löst in 10 ml Methanol, gibt 10 ml 2 N KOH zu und rührt 30 min. Dann wird filtriert, mit Chloroform extrahiert, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Benzol gelöst und erneut filtriert. Beim Einengen bleibt ein schmieriger Feststoff zurück, der aus Benzol/Petroläther (1:1) umkristallisiert wird. Ausb. 180 mg (26.2 %) **3f**, Schmp. 159–160°C.

C₂₀H₃₀N₄O₂ (358.5) Ber. C 67.01 H 8.44 N 15.63 Gef. C 67.17 H 8.36 N 15.54

5-Dimethylamino-2-nitroso-1,3-dipiperidinobenzol (3g) und 1-Dimethylamino-2-nitroso-3,5-dipiperidinobenzol (3h): Zu 1.05 g (3.65 mmol) 1-Dimethylamino-3,5-dipiperidinobenzol³³⁾ in 65 ml Petroläther werden in 30 min unter Eiskühlung und Rühren 0.40 g (4.35 mmol) N₂O₄ in 10 ml Petroläther getropft. Der rote Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Äther gewaschen und seine Lösung in 10 ml Methanol in der Kälte mit 20 ml 2.5 N NaOH versetzt. Man rührt 1.5 h nach, extrahiert mit 250 ml Benzol, trocknet über MgSO₄, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus wenig Benzol/Cyclohexan um. Die dunklen, schmierigen Kristalle werden auf der Nutsche so lange mit Benzol gewaschen, bis die Waschlösung rein grün ist. Ausb. 90 mg (8 %) Gemisch aus **3g/3h** (65:35), Schmp. 140–141°C.

C₁₈H₂₈N₄O (316.4) Ber. C 68.32 H 8.91 N 17.71 Gef. C 68.30 H 8.79 N 18.02

[440/73]