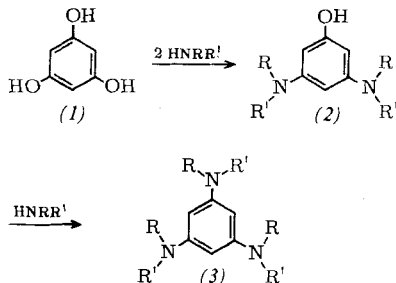


## N-Persubstituierte 3,5-Diaminophenole und 1,3,5-Triaminobenzole und ihre Protonierung

Von F. Effenberger und R. Niess<sup>[\*]</sup>

N-Persubstituierte 3,5-Diaminophenole (2) und 1,3,5-Triaminobenzole (3) sind bisher noch nicht beschrieben worden. Verbindungen dieses Typs stellen als „aromatische Enamine“ interessante Substanzklassen dar. Durch Erhitzen von Phloroglucin (1) mit sek. Aminen im Autoklaven gelang uns die Darstellung der Aminobenzole (2) und (3)<sup>[1]</sup>.

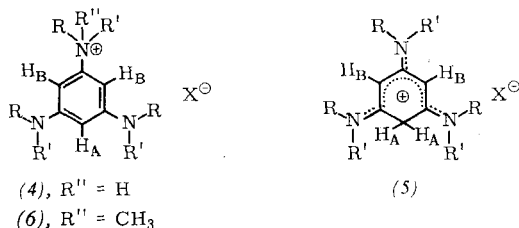


Die Umsetzungen erfolgen jeweils mit Aminüberschuß (Phloroglucin:Amin = 1:4), das Molverhältnis (2):(3) hängt nur von der Reaktionstemperatur ab. Durch fraktionierte Destillation oder Umkristallisieren lassen sich die Verbindungen reinigen.

Eingesetztes Amin	Temp. (°C)	Ausb. (%)	(2) Fp (°C) (Kp) (°C/Torr)	Ausb. (%)	(3) Fp (°C) (Kp) (°C/Torr)
Pyrrolidin	20	100	174–185	—	—
	180–200	—	—	95	179–181
Piperidin	180–200	98	154–156	—	—
	280–300	—	—	40	184
Morpholin	180–200	91	185–187	—	—
	280–300	—	—	37	308–312
Dimethylamin	130–150	68	(148/0,008)	22	—
	220	14	—	69	(131/0,01)

Die Triaminobenzole (3) bilden mit Mineralsäure definierte Mono-, Di- oder Trisalze.

Bei der Monoprotonierung entstehen in Abhängigkeit von den Substituenten R und R' stabile N- oder C-Protonierungsprodukte (4) bzw. (5).



Tripiperidinobenzol [(3), R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] z.B. gibt N-Protonierung zu (4), während mit Tripyrrolidinobenzol [(3), R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] kristalline Verbindungen des Typs (5) entstehen. (Physikalische Eigenschaften: z.B. (5), X = BF<sub>4</sub>: gelbe Nadeln, die bei 254–257 °C schmelzen.)

Die Strukturzuordnung gelingt NMR-spektroskopisch. So werden für das Tripyrrolidinobenzol-hydrojodid [(5), R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, X = J] in DCCl<sub>3</sub> H<sub>B</sub> als Singulett bei τ = 5,17 und H<sub>A</sub> ebenfalls als Singulett bei τ = 6,20 gefunden (relative Intensitäten 1:1).

Besondere Strukturverhältnisse sind auf Grund der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren für Tripiperidinobenzol-monoperchlorat [(4),

R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, X = ClO<sub>4</sub>] anzunehmen. In polaren Lösungsmitteln, z.B. (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO oder (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, erscheinen die drei Kernprotonen als Singulett bei τ = 3,6, während das am Stickstoff gebundene Proton nur durch Integration zu erfassen ist, was für einen raschen Protonenübergang zwischen den Aminogruppen spricht. In DCCl<sub>3</sub> dagegen ist dieses Proton an einer Aminofunktion fixiert, und die drei Kernprotonen sind im Spektrum extrem aufgespalten (1 H bei τ = 2,10 [N–H], 2 H bei τ = 3,38 und 1 H bei τ = 4,63).

Eine meta-Kopplung der Ringprotonen H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> wird nicht beobachtet. Die vergleichbare N-Methylverbindung [(6), R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, X = ClO<sub>4</sub>] dagegen zeigt nur eine geringe Aufspaltung der Kernprotonen (τ-Wert zentriert bei ≈ 3,5) und eine deutliche meta-Kopplung (J<sub>AB</sub> = 2 Hz).

Aus den NMR-Spektren schließen wir auf eine starke elektronische Störung des aromatischen π-Elektronensystems im Tripiperidinobenzol-monoperchlorat. Eine Alternative zur benzenoiden Form (4), die mit dem NMR-Spektrum in Einklang steht, ist eine valenzisomere „Dewar-Struktur“, für die jedoch sonst keine Beweise vorliegen.

Weitere Untersuchungen und insbesondere eine Röntgenstrukturanalyse des Tripiperidinobenzol-monoperchlorats sind in Arbeit.

Eingegangen am 11. August 1966,

ergänzt am 9. September 1966 und 6. November 1967 [Z 320]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

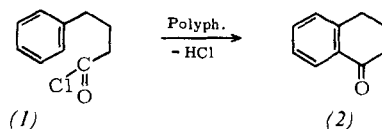
[\*] Doz. Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. R. Niess  
Institut für Organische Chemie der Universität  
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14/16

[1] Über die Darstellung der Aminobenzole haben wir anlässlich der Chemiedozenten-Tagung in Würzburg am 29. April 1966 berichtet.

## Cyclisierung von Säurechloriden mit Polyphosphorsäure

Von A. Bhati und N. Kale<sup>[\*]</sup>

Wir haben die Chloride (1) von Arylcarbonsäuren, nämlich von 4-Phenylbuttersäure, 5-Phenylvaleriansäure, 4-(2-Chlor-5-methoxyphenyl)buttersäure und 4-(5-Chlor-2-methoxyphenyl)buttersäure, mit Polyphosphorsäure cyclisiert und dabei die cyclischen Ketone (2) mit hervorragenden Ausbeuten erhalten.



### Synthese von α-Tetralon (2):

Das aus 1,65 g 4-Phenylbuttersäure mit Thionylchlorid dargestellte Säurechlorid (1) wurde unter Feuchtigkeitsausschluß mit 23 g frisch hergestellter<sup>[1]</sup> Polyphosphorsäure versetzt und 15 min bei 70 °C gerührt. Dabei entweicht HCl. Man gießt das Gemisch in Wasser und extrahiert mit Äther. Nach dem Waschen mit 10-proz. Natronlauge und Trocknen entfernt man den Äther. Es hinterbleiben 1,38 g (94,6 %) α-Tetralon.

Unter gleichen Bedingungen entsteht α-Indanon aus 3-Phenylpropionsäurechlorid nur mit 57,3 % Ausbeute.

Eingegangen am 18. September 1967 [Z 637]

[\*] Dr. A. Bhati und N. Kale  
Department of Chemistry and Biology,  
Regional College of Technology  
Byrom Street, Liverpool 3 (England)

[1] S. Dev, J. Indian chem. Soc. 32, 262 (1955).