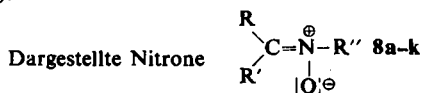


<sup>1)</sup> H. G. Aurich, Tetrahedron Letters [London] 1964, 657.

nitronen \*) (8e—k). Verbindungen dieser Substanzklasse lassen sich zu relativ stabilen Radikalen oxydieren<sup>2)</sup> und bilden tief farbige Eisenkomplexe, die in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Die Tab. gibt eine Übersicht über die auf diesem Wege dargestellten Nitrone.



	R	R'	R''	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N		
8a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	225—227° <sup>a)</sup> (81—87)				
8b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(4)	192—194°; 145—148° <sup>b)</sup> (80)				
8c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> -(2,4,6)	140.5—142.5° (64)	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> NO (376.7)	Ber. 60.44 Gef. 60.73	3.20 3.28	3.71 3.80
8d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(2)	199—202° (74)	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> NO (349.4)	Ber. 85.93 Gef. 86.16	5.48 5.46	4.01 4.24
8e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	168—169.5° (62)	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (288.3)	Ber. 79.11 Gef. 79.20	5.60 5.71	9.74 9.73
8f**)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub> -(4)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	190—196° (66)	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (302.4)	Ber. 79.44 Gef. 80.01	5.99 5.90	9.26 8.89
8g	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl-(4)	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	183—185° (77)	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O (322.8)	Ber. 70.69 Gef. 70.45	4.68 4.74	8.68 8.58
8h	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl-(4)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	191—193° (81)	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O (322.8)	Ber. 70.69 Gef. 70.50	4.68 4.65	8.68 8.59
8i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl-(4)	170.5—171.5° (74)	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O (322.8)	Ber. 70.69 Gef. 70.43	4.68 4.74	8.68 8.53
8k	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -(4)	167—168° (67)	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O (344.4)	Ber. 80.20 Gef. 80.20	7.02 6.66	8.13 8.29

a) A. W. Johnson, J. org. Chemistry 28, 252 (1963); Schmp. 223—226°.

b) F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2583 (1938); Schmp. 185 und 135°.

Die Infrarotspektren der Verbindungen 8a—d zeigen charakteristische mittelstarke bis starke Banden bei 1445—1440, 1235—1230 und 955—950/cm. In den Spektren von 8e—k finden sich typische Banden mittlerer bis hoher Intensität bei 1420, 1210—1190, 1140—1130, 1060—1050 und 940—920/cm. Die NH-Valenzschwingung ist infolge Wasserstoffbrückenbindung in den Bereich zwischen 3200 und 2900/cm verschoben<sup>3)</sup>.

Im Gegensatz zu den sek. Nitrilen 4 bildet Phenylacetonitril (9) mit Nitrosobenzol kein α-N-Diphenyl-nitron (12). Wie schon länger bekannt ist, führt die Umsetzung der beiden Komponenten mit Alkali in wäßrig-alkohol. Lösung zu einem Primärprodukt 11, aus dem entweder durch Umprotonierung und nachfolgende Abspaltung eines Hydroxyl-Ions α-Phenylimino-phenylacetonitril (15) oder durch Dehydrierung mit überschüssigem Nitrosobenzol α-N-Diphenyl-α-cyan-nitron (13) entsteht<sup>4)</sup>.

\*) Die hier verwendete Bezeichnung der Nitrone lehnt sich an die in Chemical Abstracts und Chem. Rev. 1964, 473, verwendete an.

\*\*) Anm. b. d. Korr. (8. 7. 65): Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung mit gleichem Schmp., die aus N-p-Tolyl-benzimid-chlorid und Phenylhydroxylamin entsteht und als N-Oxy-N-phenyl-N'-p-tolyl-benzamidin formuliert wird, ist bereits von H. Ley und E. Holzweissig, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 18 (1903), beschrieben worden. Für die hier angegebene Nitron-Struktur spricht das IR-Spektrum.

2) H. G. Aurich und F. Baer, Tetrahedron Letters [London] 1965, 2517.

3) Eine Übersicht über die IR-Spektren von Nitronen findet sich bei J. Hamer und A. Macaluso, Chem. Reviews 64, 473 (1964).

4) a) F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2583 (1938); b) F. Barrow und F. J. Thorncroft, J. chem. Soc. [London] 1939, 769.



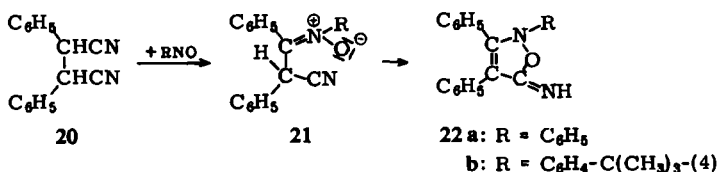
Für den überraschenden Verlauf der Reaktion sind zwei Faktoren entscheidend:

1. Die Aktivierung der Methylengruppe in dem intermediär gebildeten Nitron **18** durch die benachbarte Nitrongruppierung, wodurch ein nucleophiler Angriff seines Anions an einem zweiten Nitrosobenzolmolekül möglich wird,

2. die Fähigkeit von noch nicht umgesetztem Nitrosobenzol, das so entstehende Zwischenprodukt zu dehydrieren.

Entsprechend diesen Vorstellungen läßt sich die Ausbeute an Dinitron **19** von 15 auf 72% erhöhen, indem die vierfache Menge Nitrosobenzol in die Reaktion eingesetzt wird. **19** wurde bereits 1922 von *Alessandri*<sup>7)</sup> aus Diphenylacetylen und Nitrosobenzol durch mehrmonatiges Stehenlassen der Komponenten neben anderen Produkten erhalten. Bei der Hydrolyse des aus 2.3-Diphenyl-propionitril dargestellten Produktes **19** isoliert man in Übereinstimmung mit den Angaben von *Alessandri* Benzil und *p*-Amino-phenol, das Umlagerungsprodukt des primär entstehenden Phenylhydroxylamins.

Aus 2.3-Diphenyl-bernsteinsäure-dinitril (**20**) und Nitrosobenzol bildet sich das Dinitron **19** nicht, man erhält vielmehr eine blaßgelbe, lichtempfindliche Substanz  $C_{21}H_{16}N_2O$ , deren IR-Spektrum sich wesentlich von den IR-Spektren der Nitrone unterscheidet. Im Bereich der Nitrilschwingung findet sich keine Bande, dagegen eine wenig intensive Bande bei 3330 (NH-Schwingung) und eine Bande bei 1630/cm ( $C=N$ -Schwingung?). 2.3.4-Triphenyl-pyrazolon-(5), synthetisiert aus  $\alpha$ -Benzoyl-phenylessigsäure-äthylester und *N*-Phenyl-*N'*-acetyl-hydrazin durch Erhitzen mit Phosphortrichlorid, ist mit der erhaltenen Substanz nicht identisch. Dieser wird daher die Struktur **22a** zugeschrieben. Durch Angriff des Nitron-Sauerstoffs von **21** an der benachbarten Nitrilgruppe bildet sich ein Isoxazolinring, wodurch die Reaktion mit einem zweiten Mol. Nitrosobenzol verhindert wird. Mit 4-Nitroso-tert.-butylbenzol anstelle von Nitrosobenzol erhält man ein analoges Produkt (**22b**). Beweisend für die Struktur von **22** ist die Oxydation dieser Verbindungen, die unter Ringöffnung zu *N*-[(2-Cyan-1.2-diphenyl)-vinyl]-*N*-arylnitroxyl-Radikalen führt<sup>8)</sup>.



Herrn Prof. Dr. K. Dimroth danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

<sup>7)</sup> L. *Alessandri*, Gazz. chim. ital. **52**, 193 (1922) und **54**, 426 (1924), C. 1922 III, 772 und 1924 II, 1082.

<sup>8)</sup> H. G. *Aurich*, Vortrag Chemiedozententagung Juni 1965 in Clausthal-Zellerfeld.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Nitroso-*tert.*-butylbenzol (**5k**) wurde nach dem gleichen Verfahren<sup>9)</sup> dargestellt wie die Nitrosoverbindungen **5c**, **5d** und **5i**. Grüne Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 109–115°.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO (163.2) Ber. C 73.59 H 8.03 N 8.58 Gef. C 73.42 H 8.55 N 8.54

$\alpha$ -Arylamino-arylacetonitrile **4e**–**h**: Diese bereits bekannten Verbindungen<sup>10)</sup> werden am zweckmäßigsten folgendermaßen dargestellt: Zu 0.10 Mol Arylamin, 0.11 Mol Benzaldehyd (bzw. 4-Chlor-benzaldehyd) und 0.11 Mol KCN gibt man unter Kühlung 70 ccm Eisessig und rührt mehrere Std. bei 50°. Beim Abkühlen fällt das Reaktionsprodukt aus.

$\alpha$ -[4-Chlor-anilino]-phenylacetonitril (**4h**), das sowohl nach diesem Verfahren als auch nach Neelakantan und Hartung<sup>10)</sup> dargestellt wurde, schmilzt bei 78–79° (Lit.<sup>10)</sup>: 121–122°).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub> (242.7) Ber. C 69.28 H 4.57 N 11.54 Gef. C 68.97 H 4.85 N 11.48

$\alpha$ .*N*-Triphenyl-nitron (**8a**): In 100 ccm absol. Methanol werden 4.6 g (0.20 g-Atom) Natrium gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 7.65 g (40 mMol) Diphenylacetonitril in 50 ccm Methanol und tropft anschließend 4.28 g (40 mMol) Nitrosobenzol in 50 ccm Methanol unter Rühren rasch zu. Die grüne Farbe des Nitrosobenzols schlägt beim Eintropfen sofort nach Gelb um. In der Lösung läßt sich Cyanid nachweisen. Nach etwa 5 Min. scheiden sich farblose Kristalle ab. Nach weiteren 10 Min. wird abgesaugt, zweimal mit wenig eiskaltem Methanol, zweimal mit Wasser und wieder mit Methanol gewaschen.

$\alpha$ .*N*-Diphenyl-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron (**8b**): Man gibt 1.50 g (10 mMol) *p*-Nitrosodimethylanilin und 1.93 g (10 mMol) Diphenylacetonitril in 25 ccm *tert.*-Butylalkohol unter Stickstoff zu einer Lösung von 5.13 g (45 mMol) Kalium-*tert.*-butylat in 100 ccm *tert.*-Butylalkohol. Nach etwa 10 Min. scheiden sich Kristalle ab, die abgesaugt und mit Äther, Wasser und wieder Äther gewaschen werden. Ausb. 2.4 g (80%), Roh-Schmp. 190–193°, aus *tert.*-Butylalkohol/Wasser 192–194°. Bei einem zweiten Ansatz lag der Schmp. bei 184–185.5° (Lit.<sup>4a)</sup>: 185°). Aus Essigester Kristalle vom Schmp. 145–148° (Lit.<sup>4a)</sup>: 135°). Im Essigesterfiltrat befand sich noch höherschmelzendes Produkt. Löst man die Substanz vom Schmp. 145–148° in Methanol und fällt mit Wasser, so erhält man wieder Kristalle vom Schmp. 180–188°. Beide Substanzen geben die gleiche Elementaranalyse.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (316.4) Ber. C 79.72 H 6.37 N 8.85

Gef. C 79.64 H 6.20 N 8.93 (Schmp. 192–194°)

Gef. C 79.97 H 6.38 N 9.03 (Schmp. 145–148°)

Die IR-Spektren der beiden Produkte unterscheiden sich nur geringfügig im Bereich 1520–1500/cm.

$\alpha$ .*N*-Diphenyl-*N*-[2.4.6-trichlor-phenyl]-nitron (**8c**): 1.15 g (50 mg-Atom) Natrium werden in 50 ccm absol. Methanol gelöst, 1.93 g (10 mMol) Diphenylacetonitril in 15 ccm Methanol zugegeben, und im Verlauf von 15 Min. wird eine Lösung von 2.10 g (10 mMol) 2.4.6-Trichlor-nitrosobenzol<sup>19)</sup> in 20 ccm absol. Benzol zutropft. Danach wird noch 50 Min. gerührt. Dann gibt man etwa 3 ccm Eisessig zur Neutralisation zu (Vorsicht HCN-Entwicklung!) und destilliert das Lösungsmittelgemisch ab. Der Rückstand wird in Äther/Wasser aufgenommen und die Ätherphase mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man einen Rückstand, der aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 140.5–142.5° ergibt. Mol.-Gew. Gef. 366 und 379 (in CHCl<sub>3</sub>).

<sup>9)</sup> W. J. Mijs, S. E. Hoekstra, R. M. Ulman und E. Havinga, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 77, 746 (1958).

<sup>10)</sup> L. Neelakantan und W. H. Hartung, J. org. Chemistry 24, 1943 (1959).

*α,α*-Diphenyl-*N*-biphenyl-(2)-nitron (**8d**) wird wie **8c** dargestellt.

*α*-Anilino-*α*-*N*-diphenyl-nitron (**8e**): In 50 ccm absol. Methanol werden 0.60 g (26 mg-Atom) Natrium gelöst, dazu werden 2.08 g (10 mMol) *α*-Anilino-phenylacetonitril in 25 ccm Methanol gegeben. Langsam tropft man eine Lösung von 1.07 g (10 mMol) Nitrosobenzol in 20 ccm Methanol zu, wobei intensive Gelbfärbung auftritt. Es wird noch 10 Min. gerührt, dann bis zur Ausfällung Wasser zugesetzt und aus Benzol umkristallisiert.

Versetzt man eine methanol. Lösung von **8e** mit einem Tropfen verd. FeCl<sub>3</sub>-Lösung, so tritt intensive Blaufärbung auf, die auf Zugabe von verd. Salzsäure über Grünblau, Grün nach Gelb, auf Zugabe von verd. Natronlauge in Violett übergeht.

Die Nitrone **8f**–**k** werden analog dargestellt.

Umsetzung von Phenylacetonitril mit Nitrosobenzol

Zu 5.13 g (45 mMol) Kalium-*tert*.-butylat in 50 ccm *tert*.-Butylalkohol gibt man unter Stickstoff eine Lösung von 2.14 g (20 mMol) Nitrosobenzol und 2.34 g (20 mMol) Phenylacetonitril (**9**) in 60 ccm *tert*.-Butylalkohol. Das Reaktionsgemisch färbt sich rotbraun. Dann wird sofort mit 3 ccm Eisessig neutralisiert (HCN-Entwicklung), wobei Farbumschlag nach Gelb auftritt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit Äther/Wasser aufgenommen. Man schüttelt die Ätherphase dreimal mit Wasser aus, behandelt nach Abdampfen des Äthers den Rückstand mit Benzol, wobei 0.45 g Benzanilid (**16**) vom Schmp. 161° ungelöst zurückbleiben, chromatographiert die Benzollösung an neutralem Aluminiumoxid und erhält 1.15 g *α*-Phenylimino-phenylacetonitril (**15**) (28%) vom Schmp. 68–71° (Lit.<sup>4a</sup>): 72°) sowie weitere 0.2 g Benzanilid (Gesamtausbe. 0.65 g = 17%). Mit Äther/Aceton (1:1) werden 0.40 g 3-Anilino-2,3-diphenyl-acrylnitril (**14**), Schmp. 202–203.5° (aus Methanol), eluiert (entspr. 14%, bez. auf Phenylacetonitril).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (296.4) Ber. C 85.11 H 5.44 N 9.45 Gef. C 85.09 H 5.67 N 9.30

Das IR-Spektrum in KBr von **14** zeigt eine Bande bei 3250/cm (NH-Schwingung) und eine sehr intensive Bande bei 2200/cm (CN-Schwingung der Gruppierung N–C≡C–CN). Die Verbindung dürfte mit der von Hauser und Murray<sup>11)</sup> beschriebenen gleicher Summenformel vom Schmp. 206–207° identisch sein. Diese Autoren schreiben ihr jedoch die Konstitution eines 3-Phenylimino-2,3-diphenyl-propionitrils zu.

Bei einer Reaktionszeit von 30 Min. isoliert man kein **15**, aber 38% Benzanilid und 24% **14**.

*α,α'*-*N,N'*-Tetraphenyl-dinitron (**19**): Zu 1.15 g Natrium (50 mg-Atom), gelöst in 50 ccm absol. Methanol, werden 2.07 g (10 mMol) 2,3-Diphenyl-propionitril (**17**) in 20 ccm Methanol gegeben. Im Verlauf von 45 Min. läßt man eine Lösung von 4.28 g (40 mMol) Nitrosobenzol in 50 ccm Methanol zutropfen. Danach wird noch 45 Min. gerührt. Es scheiden sich gelbe Kristalle ab, die abgesaugt und getrocknet werden. Ausb. 2.8 g (72%), Schmp. 220–225° (aus *n*-Butanol) (Lit.<sup>7)</sup>: 200–220°, je nach Geschwindigkeit des Erhitzens).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (392.4) Ber. C 79.58 H 5.14 N 7.14 Gef. C 79.58 H 5.19 N 7.31

Setzt man nur 1.07 g (10 mMol) Nitrosobenzol in die Reaktion ein, so erhält man 0.60 g (15%) des Dinitrons.

Die Hydrolyse von 0.50 g Dinitron ergibt 0.25 g Benzil und 0.12 g *p*-Amino-phenol<sup>7)</sup>.

5-Imino-2,3,4-triphenyl-Δ<sup>3</sup>-isoxazolin (**22a**): In 120 ccm absol. Methanol werden zuerst 1.15 g (50 mg-Atom) Natrium gelöst, dann 4.64 g (20 mMol) 2,3-Diphenyl-bernsteinsäure-dinitril suspendiert. Im Verlauf von 100 Min. tropft man eine Lösung von 2.14 g (20 mMol) Nitrosobenzol in 40 ccm Methanol zu. Dabei löst sich allmählich das Dinitril. Anschließend

<sup>11)</sup> C. R. Hauser und J. G. Murray, J. Amer. chem. Soc. 77, 2851 (1955).

wird mit Wasser gefällt. Ausb. 5.3 g (85%) hellgelbe, lichtempfindliche Kristalle vom Schmp. 143.5–147°.

Mit der doppelten Menge Nitrosobenzol erhält man dasselbe Produkt in annähernd gleicher Ausb. Die Verbindung kann aus Methanol mit Wasser umgefällt oder aus n-Butanol umkristallisiert werden. Die Analysenprobe wurde aus Lignoïn umkristallisiert und mit Petroläther gewaschen, Schmp. 150–154°.

$C_{21}H_{16}N_2O$  (312.4) Ber. C 80.75 H 5.16 N 8.97 Gef. C 81.13 H 5.12 N 9.01  
Mol.-Gew. 309 und 314 (Dampfdruck-Osmometer, in  $CHCl_3$ )

Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 3330/cm in KBr und auch in  $CCl_4$  ( $1.2 \cdot 10^{-3}m$ ) (NH-Schwingung) sowie eine Bande bei 1630/cm in KBr (C=N-Schwingung?). Im Bereich der Nitrilgruppenschwingung tritt keine Bande auf, selbst wenn die Konzentration der Substanz in KBr vervielfacht wird.

*5-Imino-3.4-diphenyl-2-[4-tert.-butyl-phenyl]- $\Delta^3$ -isoxazolin (22b)*: Darstellung wie **22a**. Ausb. 88%, Schmp. 125–128°.

$C_{25}H_{24}N_2O$  (368.5) Ber. C 81.49 H 6.57 N 7.60 Gef. C 80.92 H 6.58 N 7.59

*2.3.4-Triphenyl-pyrazolon-(5)*: Zu 3.48 g (13 mMol) geschmolzenem  $\alpha$ -Benzoyl-phenyl-essigsäure-äthylester<sup>12)</sup> gibt man 1.95 g (13 mMol) *N*-Phenyl-*N'*-acetyl-hydrazin und erhitzt vorsichtig weiter. Nachdem das Gemisch völlig durchgeschmolzen ist, fügt man langsam 1.8 g  $PCl_3$  hinzu und erhitzt 3 Stdn. auf 120–130°. Nach dem Abkühlen erhält man eine zähflüssige Masse, die nach Verreiben mit Methanol in der Kälte Kristalle ergibt. Man fügt noch etwas Äther hinzu und saugt ab. Aus n-Butanol Schmp. 280–282°.

$C_{21}H_{16}N_2O$  (312.4) Ber. C 80.75 H 5.16 N 8.97 Gef. C 80.10 H 5.27 N 8.90

<sup>12)</sup> J. C. Shivers, M. L. Dillon und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. **69**, 119 (1947).