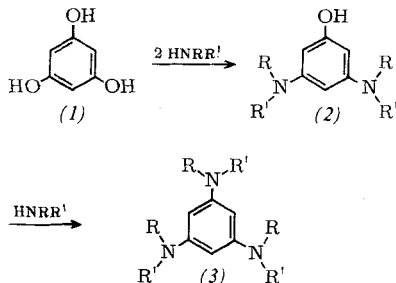


N-Persubstituierte 3,5-Diaminophenole und 1,3,5-Triaminobenzole und ihre Protonierung

Von F. Effenberger und R. Niess^[*]

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. Aminem im Autoklaven gelang uns die Darstellung der Aminobenzole (2) und (3)^[1].

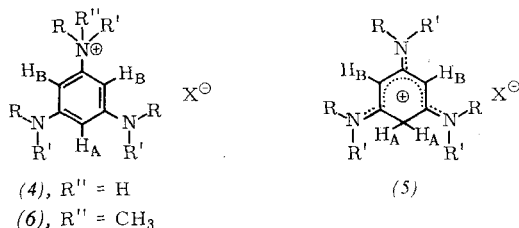


Die Umsetzungen erfolgen jeweils mit Aminüberschuß (Phloroglucin:Amin = 1:4), das Molverhältnis (2):(3) hängt nur von der Reaktionstemperatur ab. Durch fraktionierte Destillation oder Umkristallisieren lassen sich die Verbindungen reinigen.

| Eingesetztes Amin | Temp. (°C) | Ausb. (%) | (2) | | (3) | |
|-------------------|------------|-----------|------------------------|-----------|------------------------|---|
| | | | Fp (°C) (Kp) (°C/Torr) | Ausb. (%) | 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' = (CH₂)₅] z.B. gibt N-Protonierung zu (4), während mit Tripyrrolidinobenzol [(3), R + R' = (CH₂)₄] kristalline Verbindungen des Typs (5) entstehen. (Physikalische Eigenschaften: z.B. (5), X = BF₄: gelbe Nadeln, die bei 254–257 °C schmelzen.)

Die Strukturzuordnung gelingt NMR-spektroskopisch. So werden für das Tripyrrolidinobenzol-hydrojodid [(5), R + R' = (CH₂)₄, X = J] in DCCl₃ H_B als Singulett bei τ = 5,17 und H_A ebenfalls als Singulett bei τ = 6,20 gefunden (relative Intensitäten 1:1).

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

R + R' = (CH₂)₅, X = ClO₄] anzunehmen. In polaren Lösungsmitteln, z.B. (CD₃)₂CO oder (CD₃)₂SO, 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 DCCl₃ 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_A und H_B wird nicht beobachtet. Die vergleichbare N-Methylverbindung [(6), R + R' = (CH₂)₅, X = ClO₄] dagegen zeigt nur eine geringe Aufspaltung der Kernprotonen (τ-Wert zentriert bei ≈ 3,5) und eine deutliche meta-Kopplung (J_{AB} = 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 $\frac{1}{2}$ -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.